Kinetische Untersuchungen zur Bildung von Trityl-Kationen in Acidem Milieu – ^{19}F-Kernresonanzspektroskopie und Relaxationsstudien

Den naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Helmut Fackler
aus Günzburg

1984

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG VON TRITYL-KATIONEN IN ACIDEM MILIEU - ^{19}F-KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE UND RELAXATIONSSTUDIEN

Den naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Helmut Fackler
aus Günzburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 1984

Vorsitzender der Promotionskomission: Prof. Dr. K. Jakobs
Erstberichterstatter : Prof. Dr. F. Dickert
Zweitberichterstatter : Prof. Dr. W. Jaenicke

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546217_0076

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis Februar 1984 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Dickert ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke danke ich für die freundliche Aufnahme in das Institut. Für die Themenstellung und anregende Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. F. Dickert zum Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung und Problemstellung 6

II. Meßverfahren 9

II.1. Chemische Relaxation und Drucksprungmethode 9

II.2. NMR-Spektroskopie und Kinetik 13

III. Kinetische Untersuchungen an Trityltrifluoracetaten 15

III.1. NMR-spektroskopische Messungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zusatz von Trifluoressigsäure 15

III.2. Drucksprungmessungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zusatz von Trifluoressigsäure 22

III.3. NMR-spektroskopische Messungen an Trityltrifluoracetatlösungen in Acetonitril bei variabler Anionenkonzentration 27

III.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Dichlormethan unter Zugabe von Trifluoressigsäure 30

III.5. Kinetische Untersuchungen an Lösungen von 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Gemischen von Acetonitril und Trifluoressigsäure 46

III.6. NMR-Messungen an Trityltrifluoracetaten in reiner Trifluoressigsäure 55

IV. Diskussion 61

V. Experimenteller Teil 79

V.1. NMR-spektroskopische Messungen 79

V.2. On-line Meßwerterfassungssystem für die NMR-Spektroskopie 81

V.3. Drucksprungmethode 84

V.4. Interface zum Datentransfer zwischen Transientenrecorder (TR33, Haag) und Kleinrechner CBM 8032 89

V.5. Herstellung der Lösungen für Drucksprung- und NMR-Messungen 92

V.6. Methoden zur Darstellung der Trityltrifluoracetate 94

V.7. Präparative Arbeiten 94

VI. Zusammenfassung 102

VII. Literaturverzeichnis 105

VIII. Anhang 109

I. Einleitung und Problemstellung

Die Existenz von Carbeniumionen wies zum erstenmal Walden zu Beginn unseres Jahrhunderts durch Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Tritylchlorid in flüssigem Schwefeldioxid nach [1]. Das dabei entstehende gelb gefärbte Triphenylmethylcarbeniumion gehört zu den stabilsten Kationen in der organischen Chemie, da die Phenylgruppen die positive Ladung des zentralen trivalenten Kohlenstoffatoms sehr effektiv delokalisieren. Gomberg entdeckte [2], daß dieser Effekt vom Lösungsmittel abhängig ist. So sind die Lösungen von Triphenylmethylchlorid in Benzol und Äther farblos, d. h. nicht ionisiert, während in SO_2, CH_3COCl oder SO_2Cl_2 eine gelbe Färbung und beträchtliche Leitfähigkeit auftritt. Dieses Verhalten wurde der Bildung des Tritylkations zugeschrieben.

Ionisierung tritt besonders ein, wenn Triphenylmethylchlorid mit Lewis-Säuren wie $SnCl_4$ oder $AlCl_3$ komplexiert wird [3]. Löst man Triphenylcarbinol in starken Mineralsäuren wie H_2SO_4, entsteht eine Lösung, deren Absorptionsspektrum mit dem einer SO_2-Lösung von Tritylchlorid identisch ist, was auf die Entstehung von Carbeniumionen hinweist.

In den letzten Jahren gelang es Olah [4] in Supersäuren auch weniger stabile Carbeniumionen zu erzeugen. Ein solches Medium stellt z. B. SbF_5 rein oder verdünnt mit SO_2, SO_2F_2 oder SO_2ClF dar. Darin sind eine große Zahl von Carbokationen durch Lösen der entsprechenden Chloride, Fluoride oder Bromide hergestellt worden. Auch tertiäre und

UNIV. LEIDEN BIBL.

sekundäre Alkohole gelingt es zu den entsprechenden Alkylcarbeniumionen zu ionisieren, ohne daß weitere Umsetzungen stattfinden, wenn die extrem starke Säure FSO_3H - SbF_5 (magische Säure) verwendet wird. Die Ionisierung wird dabei nicht allein durch eine Protonierung, sondern auch durch die hohen Akzeptoreigenschaften der Lewis-Säure SbF_5 ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit soll der Mechanismus studiert werden, nach dem Carbeniumionen gebildet werden. Dabei interessiert der Einfluß des Lösungsmittels, vor allem aber die Frage, weshalb acide Medien die Carbeniumionenbildung so begünstigen. Kinetische Untersuchungen sollen zeigen, ob dafür eine Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeit oder eine verminderte Ionenrekombinationsgeschwindigkeit verantwortlich ist.

Als experimentelle Grundlage soll hauptsächlich die NMR-Spektroskopie dienen. Mit dieser Methode untersuchte in jüngerer Zeit H. Kessler [5,6] bereits Triphenylmethylkationen in flüssigem Schwefeldioxid. Durch Linienformanalyse [7] der NMR-Spektren konnten die entsprechenden Verweildauern bestimmt werden, jedoch wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Ionenrekombination nicht ermittelt. Bei den eigenen Untersuchungen sollen konventionelle, leichter handzuhabende Lösungsmittel verwendet werden. Durch Zugabe von Säure kann man dann das Verhalten des Ionogens bei unterschiedlicher Acidität studieren.

Als Modellsubstanzen bieten sich Trityltrifluoracetate an, denn das Trifluoracetatanion gestattet eine einfache Auswertung der ^{19}F-NMR-Spektren ohne

Beeinträchtigung von Lösungsmittelbanden. Auf Grund des Anions ist es sinnvoll, die Trifluoressigsäure zur Aciditätserhöhung einzusetzen. Als aprotisches Medium eignet sich besonders das in der organischen Chemie häufig verwendete Lösungsmittel Acetonitril, da sich darin die Tritylesser sowie deren Derivate gut lösen. Zudem entstehen bei beliebiger Zugabe von Trifluoressigsäure keine Mischungslücken.

Für die eingesetzten Meßmethoden ist in dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch ein Dissoziationsgrad von 1/2 am günstigsten. Das Ausmaß der Ionisierung der Ionogene kann durch geeignete para-Substitution des Phenylrings exakt gesteuert werden. So ist zu erwarten, daß die Methoxi-Gruppe die Dissoziation begünstigt, während die Nitro-Gruppe den gegenteiligen Effekt bewirkt.

Die Ermittlung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante über die NMR-Linienformanalyse [7] setzt voraus, daß die freie Ionenkonzentration genau bestimmt werden kann. Wenn dies besonders bei schwacher Dissoziation über Integration der entsprechenden Banden im NMR-Spektrum nicht möglich ist, sollen Relaxationsverfahren [8] die kinetischen Daten liefern. Die NMR-Methode kann dann zur Ermittlung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten hinzugezogen werden. Wegen der hohen Empfindlichkeit wird eine Drucksprungapparatur mit Leitfähigkeitsindikation [9] verwendet, wobei allerdings auch die Möglichkeit zur optischen Detektion besteht.

Ein tieferes Verständnis der dynamischen Prozesse, die zur Bildung von Carbeniumionen führen, dürfte auch für die Anwendung von Interesse sein, insbesondere für Stoffsynthesen, die über ionische

Zwischenstufen verlaufen. Bei der kationischen Polymerisation [10] beispielsweise werden Carbeniumionen auch anstelle von Mineralsäuren oder Friedel Crafts Katalysatoren als Starter verwendet.

II. Meßverfahren

II.1. Chemische Relaxation und Drucksprungmethode

Relaxationsverfahren eignen sich zur Untersuchung von Systemen, die sich im Gleichgewicht befinden. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanden hängen von externen Parametern wie Druck, Temperatur oder elektrischer Feldstärke ab. Das Prinzip der Relaxationsverfahren beruht auf der Störung des Gleichgewichts durch eine sehr schnelle Änderung eines dieser Parameter. Die Störung kann periodisch, wie bei Ultraschallmethoden [11], oder aperiodisch erfolgen. Häufig finden Verfahren mit aperiodischer Störung wie Drucksprung oder Temperatursprung Anwendung. In diesen Fällen geht man von einer einmaligen Druck- bzw. Temperaturänderung aus. Wenn die Änderung schnell gegenüber der Zeit, in der sich das neue Gleichgewicht einstellt, erfolgt, so beobachtet man eine für das chemische System charakteristische Relaxationszeit τ.

Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung nimmt man näherungsweise eine rechteckige Störfunktion an, sowie kleine Abweichungen vom Gleichgewichtszustand. Auf Grund der schnellen Druckänderung ist die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts adiabatisch. Es besteht folgender Zusammen-

hang für die Änderung der Gleichgewichtskonstante K als Funktion der Druckänderung dp:

$$\frac{dK}{dp} = \frac{1}{RT}\left[\frac{\alpha \cdot \Delta H^{o}}{\varrho \cdot c_{p}} - \Delta V^{o}\right] \qquad (11.1.1.)$$

ΔH^{o}: Reaktionsenthalpie
ΔV^{o}: Reaktionsvolumen
α : Ausdehnungskoeffizient
ϱ : Dichte
c_{p}: Spezifische Wärme

Als Maß für die während einer Störung auftretenden Konzentrationsänderungen sei die Größe Δc definiert. Bei hinreichend kleiner Störung kann ein Zeitgesetz erster Ordnung formuliert werden, wobei sich nach Integration ein exponentieller Zusammenhang ergibt:

$$\Delta c = \Delta c_{o} \cdot \exp - (t/\tau) \qquad (11.1.2.)$$

Δc_{o} ist die Konzentrationsabweichung zum Zeitpunkt t = o. Die Relaxationszeit τ ist also die Zeit, in der die Abweichung Δc auf den e-ten Teil abgeklungen ist.

Für eine bimolekulare Reaktion

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} C \qquad (11.1.3.)$$

ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen rezi-

proker Relaxationszeit und den Geschwindigkeitskonstanten:

$$1/\tau = k_{12} (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21} \qquad \text{(II.1.4.)}$$

$\bar{c}_A$, $\bar{c}_B$: Gleichgewichtskonzentrationen

Führt man in die Gleichung II.1.4. die Bruttokonzentration c^o ein und den mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$, der bei Reaktionen, in denen Ionen auftreten zu berücksichtigen ist, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$1/\tau = k_{21} \sqrt{1 + 4f_\pm^2 K c^o} \qquad \text{(II.1.5.)}$$

$$\text{mit } K = \frac{k_{12}}{k_{21}}$$

Diese Beziehung ermöglicht es, im Falle einer einfachen bimolekularen Reaktion die Geschwindigkeitskonstante aus den experimentell ermittelten Relaxationszeiten zu bestimmen. Ist bei der Auftragung $1/\tau = f(\sqrt{c^o})$ der Ordinatenabschnitt, der die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante darstellt, zu klein, so muß k_{21} unter Zuhilfenahme von thermodynamischen Daten oder zusätzlichen kinetischen Messungen (z. B. NMR) ermittelt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau$ kann dann durch Variation von k_{12} nach Gleichung II.1.5. simuliert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Computer-

programms, das die Aktivitätskoeffizienten iterativ nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie [12] berechnet:

$$\log f_{\pm} = - \frac{A \, |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B \, a \sqrt{I}} \qquad \text{(II.1.6.)}$$

$z_{\pm}$: Ladungszahl
I : Ionenstärke
a : Abstandsparameter

Als Abstandsparameter wurden bei allen Messungen 5 Å angenommen. Die Konstanten A und B können folgendermaßen berechnet werden:

$$A = \sqrt{\frac{2 \pi N_L}{1000}} \cdot \frac{e_o^3}{2.303 \; k^{3/2}} \cdot \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \frac{1.8246 \; 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

$$B = \left(\frac{8 \; N_L e_o^2}{1000 \; k} \right)^{1/2} \frac{10^{-8}}{(\varepsilon T)^{1/2}} = \frac{50.29}{(\varepsilon T)^{1/2}}$$

(II.1.7.)

ε : Dielektrizitätskonstante
e_o : Elementarladung
k : Boltzmannkonstante
N_L : Loschmidt'sche Zahl
T : Absolute Temperatur

II.2. NMR-Spektroskopie und Kinetik

Austauschphänomene haben einen periodischen Wechsel der chemischen Umgebung und damit der Larmorfrequenz zur Folge. Die Aufenthaltszeit einer in den verschiedenen Positionen befindenden Spezies bestimmt die Linienform des Kernresonanzsignals. Dieser kinetische Einfluß auf das NMR-Signal kann in Fällen ohne Kopplung durch die von McConnel [13] modifizierten Blochschen Gleichungen [14] beschrieben werden. Bei n verschiedenen chemischen Verschiebungen können die präzedierenden magnetischen Momente durch n gekoppelte lineare Gleichungssysteme dargestellt werden, wobei man zweckmäßigerweise die komplexen Magnetisierungen $G = M_x + iM_y$ [15] einführt:

$$
\begin{aligned}
-(\alpha + 1/\tau)_{11}\, G_1 + 1/\tau_{12}\, G_2 \cdots + 1/\tau_{1n}\, G_n &= -i\gamma H_1 \chi_1 M_o \\
1/\tau_{21}\, G_1 - (\alpha + 1/\tau)_{22}\, G_2 \cdots + 1/\tau_{2n}\, G_n &= -i\gamma H_1 \chi_2 M_o \\
&\vdots \\
1/\tau_{n1}\, G_1 + 1/\tau_{n2}\, G_2 \cdots - (\alpha + 1/\tau)_{nn}\, G_n &= -i\gamma H_1 \chi_n M_o
\end{aligned}
\qquad (II.2.1.)
$$

$$\alpha = 1/T_2 - i(\omega_o - \omega)$$

T_2 : natürliche transversale Relaxationszeit

ω_o : Resonanzfrequenz

τ : Lebensdauer der Magnetisierung in der jeweiligen chemischen Umgebung

$1/\tau_{ij}$: Geschwindigkeitskonstante für den Transfer der Magnetisierung "j" nach Position "i"

G_i $(i = 1,2 \cdots n)$: Magnetisierung mit chemischer Verschiebung "i"

γ : gyromagnetisches Verhältnis
x_i: Molenbruch
M_o: Gleichgewichtsmagnetisierung
H_1: eingestrahltes Wechselfeld

Diese Gleichungssysteme formuliert man am günstigsten mit Hilfe der Matrixschreibweise:

$$\hat{A}\,\hat{G} = i\gamma H_1 M_o\,\hat{x} \qquad \text{(II.2.2.)}$$

$\hat{A}$: Kubo-Sack Matrix [16]
$\hat{G}$ und $\hat{x}$: Kolonnenvektor

Die Summe über alle Indizes j von $1/\tau_{ij}$ muß aus Gründen der Massenerhaltung gleich der reziproken Lebensdauer sein:

$$\sum_j 1/\tau_{ij} = 1/\tau_i \qquad \text{(II.2.3.)}$$

Für den Austausch zwischen beliebigen Positionen i und j ergibt sich auf Grund der Mikroreversibilität [17]:

$$\frac{G_i}{\tau_{ij}} = \frac{G_j}{\tau_{ji}} \qquad \text{(II.2.4.)}$$

Durch Division durch G_{gesamt} erhält man für ein n-Spin-System ohne Kopplung $n(n-1)/2$ voneinander unabhängige Gleichungen der Form:

$$\frac{x_i}{x_j} = \frac{\tau_{ij}}{\tau_{ji}} \qquad \text{(II.2.5.)}$$

Zur Berechnung der gesamten transversalen Magnetisierung muß über alle G_i summiert werden, wobei der Imaginärteil von G das Absorptionssignal $I(\omega)$ ergibt [18]:

$$I(\omega) = -\mathrm{Im}(G) = -\sum_i M_y$$

$$I(\omega) = -\mathrm{Im}(i\omega M_0 \hat{x} \hat{A}^{-1} \hat{E}) \qquad \text{(II.2.6.)}$$

$\hat{E}$: Einheitsmatrix

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems wurde ein Computerprogramm geschrieben, das auf der Gaus Jordan Methode [19] basiert. Dabei werden die genannten Nebenbedingungen (II.2.3 - II.2.5) berücksichtigt.

[illegible] Kinetische Untersuchungen an Trityltrifluoracetaten

II.[illegible].1. NMR-spektroskopische Messungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zusatz von Trifluoressigsäure

Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß Trityltrifluoracetat in Acetonitril fast undissoziiert vorliegt [20]. Dies wird auch durch das ^{19}F-NMR-Spektrum bestätigt, wo nur eine sehr geringe Verbreiterung des Resonanzsignals auftritt. Auch bei tiefen Temperaturen findet man wegen der zu geringen Dissoziation des Ionuggns keine separaten Signale für das freie bzw. koordinierte Trifluoracetatanion. Bereits bei geringer Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer der-

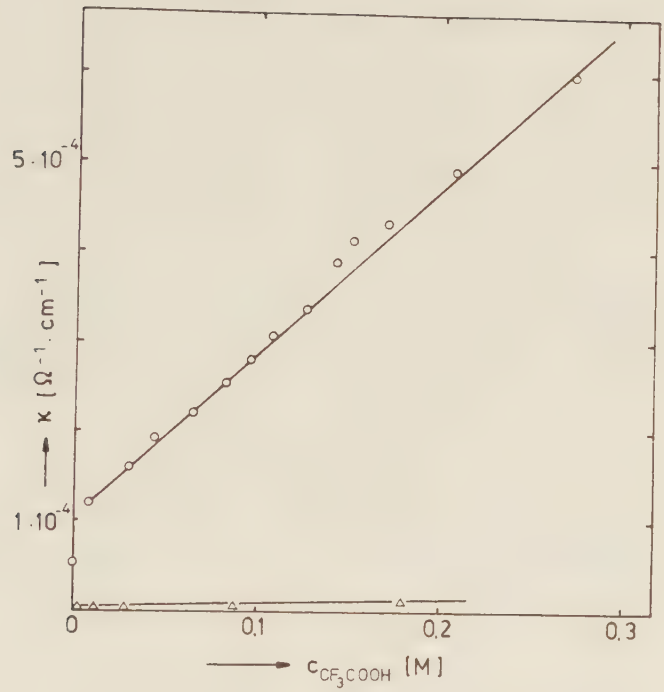


Abb. 1: Spezifische Leitfähigkeit von 0,21M Trityltrifluoracetat in Acetonitril bei Zugabe von Trifluoressigsäure (o). Zum Vergleich reine Trifluoressigsäure in Acetonitril (Δ), beide Messungen bei 25°C [21].

artigen Lösung erhöht sich die Leitfähigkeit drastisch (Abb. 1). Dies kann nur aus einer verstärkten Dissoziation des Ionogens resultieren, da sich die Trifluoressigsäure in Acetonitril wie eine sehr

schwache Säure verhält und praktisch keinen Leitfähigkeitsbeitrag liefert.

Diese Lösungen zeigen im ^{19}F-NMR-Spektrum eine kinetisch bedingte Linienform, die den Austausch des Anions zwischen zwei chemischen Umgebungen beschreibt. Das Tieffeldsignal (Abb. 2) kann dem im Ionogen (T(TFA)) gebundenen Anion zugeordnet werden. Das Hochfeldsignal setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, dem Anion (TFA^-) und der Säure (HTFA). Es besteht aber im wesentlichen aus dem Resonanzsignal der Säure, da die Anionenkonzentration gegenüber der Konzentration der zugesetzten Trifluoressigsäure vernachlässigbar ist [20]. Die Linienformanalyse der Spektren beschränkt sich also auf Grund eines schnellen kinetischen Mittelungsprozesses zwischen H(TFA) und TFA^- auf einen Zweispinfall. Das Assoziationsgleichgewicht kann nach folgener einfachen Gleichung diskutiert werden:

$$T^+ \quad + \quad A^- \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} T(TFA) \qquad (\text{III.1.1.})$$

Die aus den NMR-Spektren ermittelbaren Verweildauern der Anionen innerhalb und außerhalb des Ionogens ($\tau_{T(TFA)}$ und τ_{TFA^-}) können zu den Geschwindigkeitskonstanten folgendermaßen in Beziehung gesetzt werden:

$$1/\tau_{T(TFA)} = k_{21}$$

$$1/\tau_{TFA^-} = k_{12}\, f_{\pm}^2\, [T^+] \qquad (\text{III.1.2.})$$

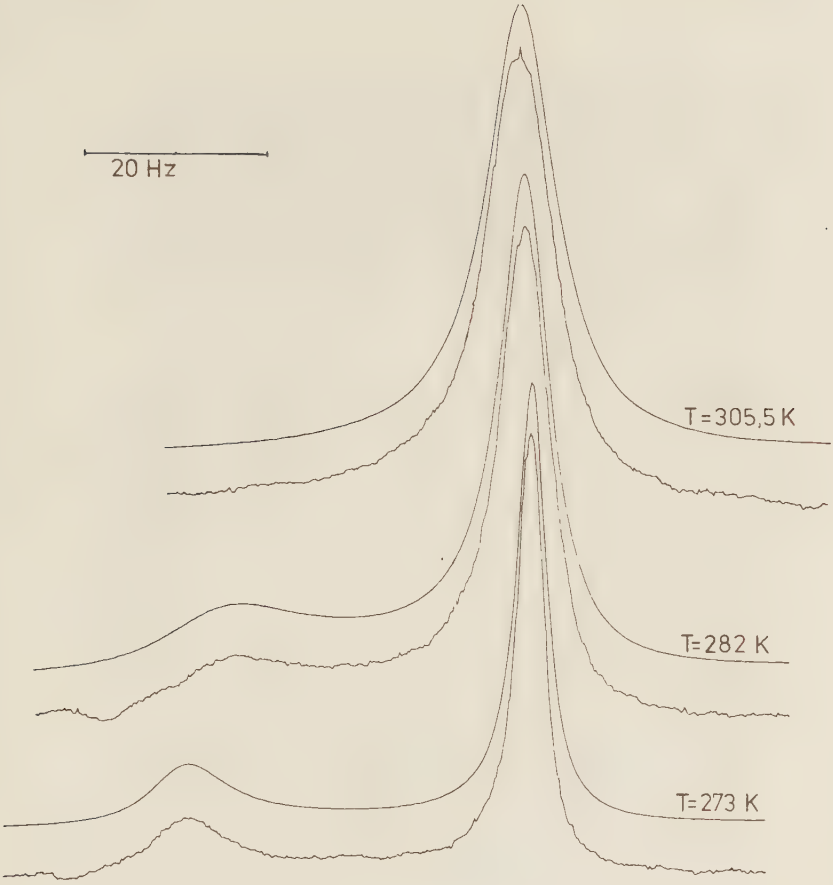


Abb. 2: 94,1 MHz ^{19}F-NMR-Spektren einer Mischung von Trityltrifluoracetat (0,3M) und Trifluoressigsäure (0,88M) in Acetonitril bei den angegebenen Temperaturen mit simulierten Spektren.

Die Resonanzlage für die im Ionogen nicht gebundenen Trifluoracetatanionen wird im wesentlichen durch die zugegebene Säure repräsentiert. Deshalb bleibt die nach Gleichung III.1.2. zur Bestimmung von k_{12} notwendige Tritylkationenkonzentration unbekannt. Allerdings liefert die Linienverbreiterung für das gebundene Anion die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21}.

So wurde systematisch der Einfluß von zugegebener Trifluoressigsäure auf die Geschwindigkeitskonstante k_{21} von Trityltrifluoracetat in Acetonitril studiert. Die Ergebnisse sind aus Abb. 3 zu ersehen. Es erfolgt also mit zunehmendem Molenbruch der Trifluoressigsäure in der Lösung eine drastische Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante. Diese Befunde hängen in erster Linie von den Eigenschaften des Lösungsmittelmilieus ab, d. h. vom Verhältnis Acetonitril zu Trifluoressigsäure. Es ist aber nicht auszuschließen, daß derartige Solvatationsphänomene auch von der absoluten Konzentration des Ionogens beeinflußt werden. Es wurden deshalb Meßreihen bei konstanter Säurekonzentration durchgeführt, die Ionogenkonzentration wurde im Rahmen der Möglichkeiten um ca. Faktor 3 variiert. Eine derartige Abhängigkeit wurde im Bereich der Meßgenauigkeit nicht gefunden (Abb. 4). Es kann damit geschlossen werden, daß die in Abb. 3 dargestellten Geschwindigkeitskonstanten nicht signifikant von den Ionogenkonzentrationen abhängen.

Die Messungen konnten bis maximal 5M Trifluoressigsäure durchgeführt werden. Zu einer Population der Resonanzlage des Ionogens muß allerdings bei stei-

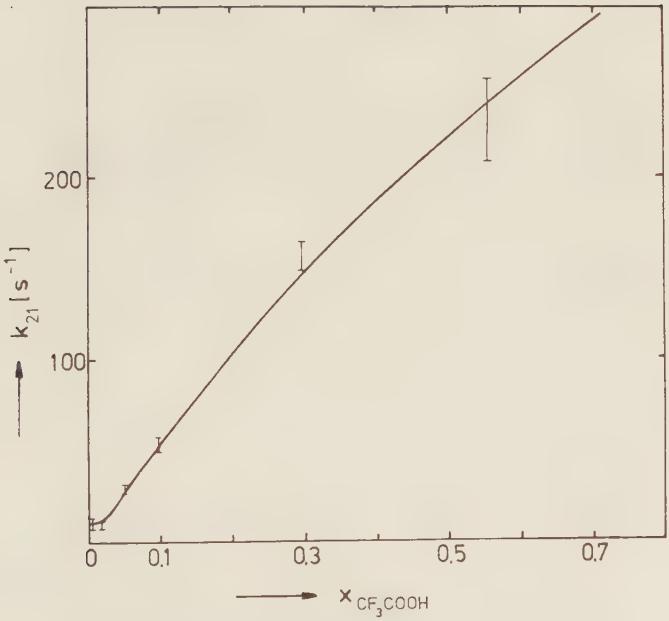


Abb. 3: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} bei 273K für Trityltrifluoracetat in CH_3CN/CF_3COOH als Funktion des Molenbruchs der Trifluoressigsäure.

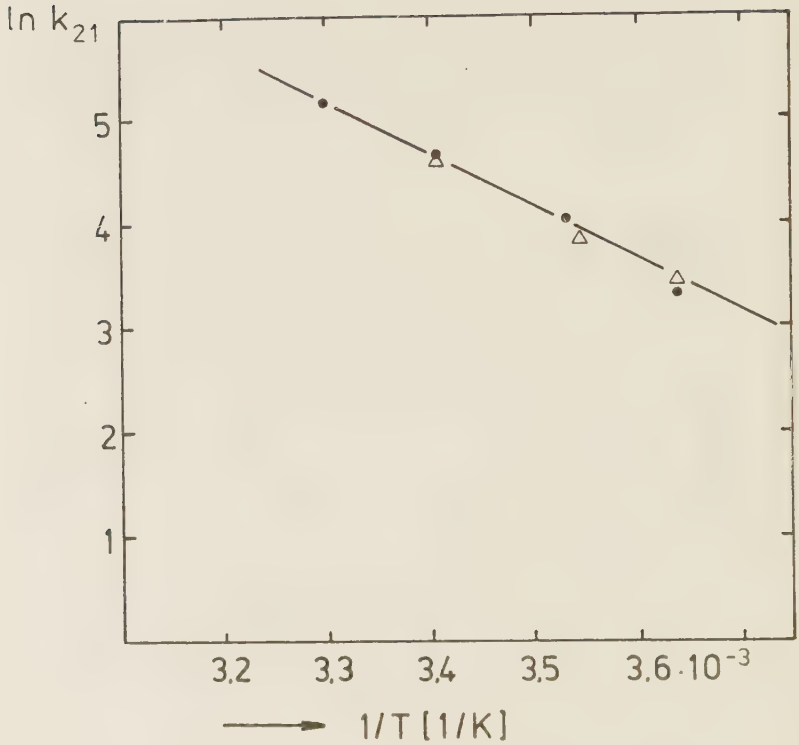


Abb. 4: Arrheniusauftragung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten $k_{21} = 1/\tau_{T(TFA)}$ bei annähernd konstanter Trifluoressigsäurekonzentration (0,83M) in Acetonitril und unterschiedlicher Ionogenkonzentration T(TFA).

△ 0,122M T(TFA)

● 0,27M T(TFA)

gender Säurekonzentration die Ionogenkonzentration zunahmen. Bei hohen Säurekonzentrationen ergeben sich Schwierigkeiten, da die Löslichkeit des Trityltrifluoracetats selbst in aciden Lösungen auf ca. 1,5M beschränkt ist.

III.2. Drucksprungmessungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zusatz von Trifluoressigsäure

Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten können durch Drucksprungmessungen ohne Kenntnis der aktuellen Ionenkonzentration ermittelt werden. Für ein Zeitgesetz 2. Ordnung gilt die in Gleichung II.1.5. dargestellte Beziehung, die den Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und den Geschwindigkeitskonstanten beschreibt. Auch bei Anwesenheit von Trifluoressigsäure in der Ionogenlösung kann diese Gleichung verwendet werden, da die Anionenkonzentration ausschließlich von der Dissoziation des Ionogens bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Messungen, die in unterschiedlichem aciden Milieu durchgeführt wurden, zeigt Abb. 5. Man erkennt eine annähernd lineare Beziehung zwischen der reziproken Relaxationszeit und der Wurzel der Ionogen-Einwaagekonzentration. Dies weist auf einen bimolekularen Mechanismus hin, denn nach Gleichung II.1.5. läßt sich ein solcher Zusammenhang darstellen, wenn gilt $4f_{\pm}^{2}Kc^{o} \gg 1$. Diese Bedingung ist offensichtlich für alle Einwaagekonzentrationen erfüllt.

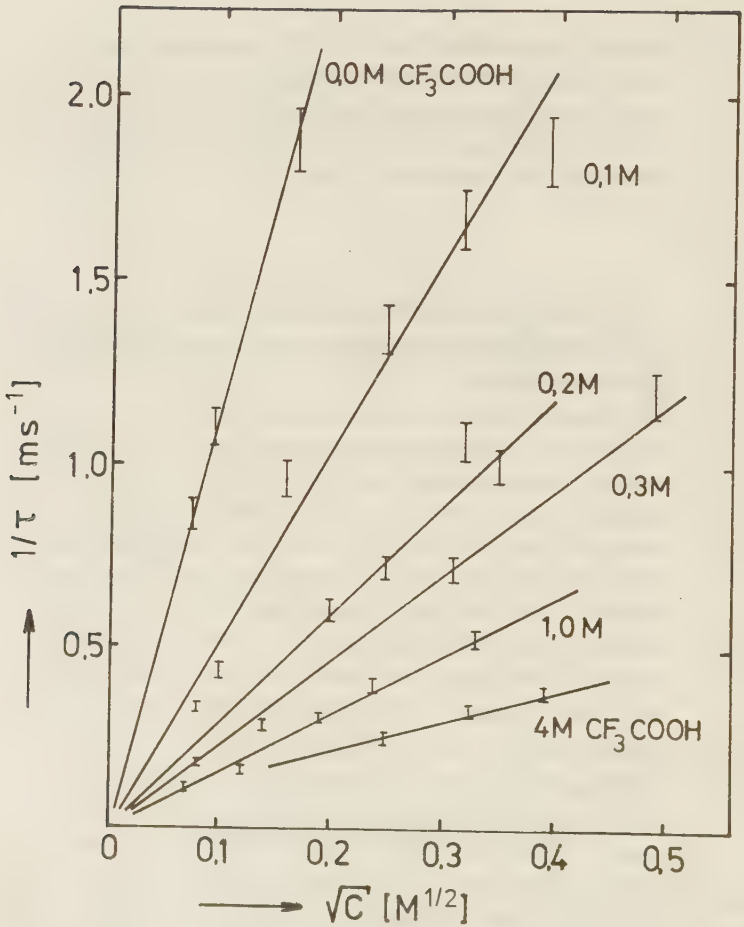


Abb. 5: Reziproke Relaxationszeiten als Funktion der Wurzel der Bruttokonzentration für das System Trityltrifluoracetat in Acetonitril bei den angegebenen Trifluoressigsäurekonzentrationen; alle Messungen bei 273K.

Die Ordinatenabschnitte lassen sich aus den Auftragungen nicht eindeutig entnehmen, weisen aber auf kleine Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten hin. Dies stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der NMR-Messungen überein.

Unter Verwendung der NMR-spektroskopisch ermittelten Werte für k_{21} erhält man die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten nach dem in Kapitel II beschriebenen Iterationsverfahren. Der Einfluß der Trifluoressigsäure auf die Ionenrekombinationsgeschwindigkeit geht aus Abb. 6 hervor. Zweckmäßigerweise wird hier der Logarithmus der bei $0^{o}C$ ermittelten Bildungsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} gegen den Molenbruch der Säure aufgetragen. Bereits bei sehr geringen Säurezugaben ($x < 0{,}01$) nimmt k_{12} um etwa zwei Zehnerpotenzen ab, wobei man eine lineare Beziehung zwischen $\log k_{12}$ und dem Molenbruch erhält. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt nur noch einen kleinen Rückgang der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante. Ein Vergleich mit den entsprechenden k_{21} Werten (Tab. 1) verdeutlicht, daß zumindest bei kleinen Säurekonzentrationen hauptsächlich die Abnahme der Ionenrekombinationsgeschwindigkeit für die Ionogendissoziation verantwortlich ist.

Die Messungen konnten bis maximal 4M Trifluoressigsäure durchgeführt werden. Höhere Konzentrationen erniedrigen den Widerstand der Ionogenlösungen soweit, daß die beim Drucksprung gemessene relative Leitfähigkeitsänderung nicht mehr vernünftig regi-

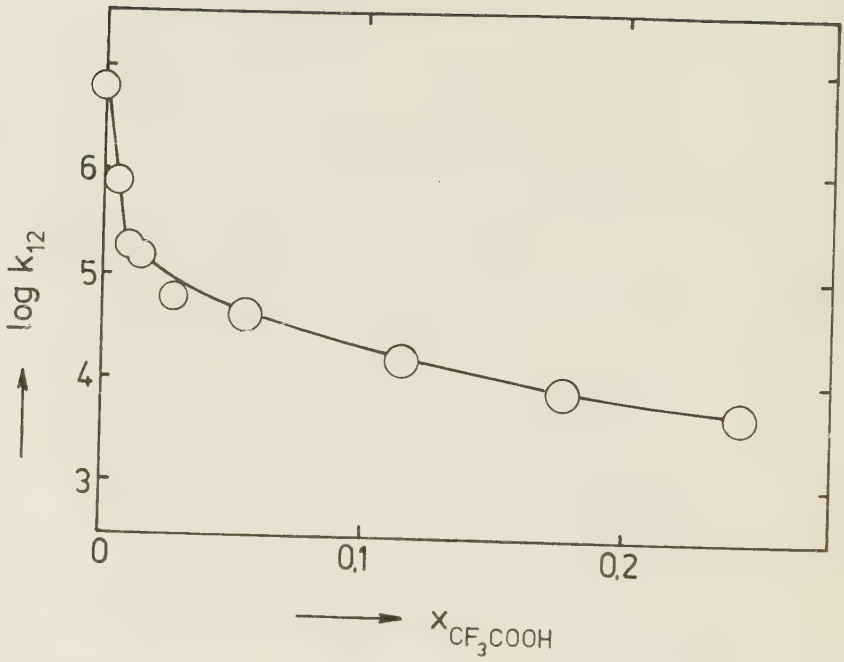


Abb. 6: Trityltrifluoracetat in CH_3CN/CF_3COOH bei 273K, Logarithmus der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} als Funktion des Molenbruchs der Lösungsmittelzusammensetzung.

c_{HTFA} [M]	$k_{12}(0^oC)$ [$M^{-1}s^{-1}$]	$\Delta H^{\neq}_{12}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}_{12}$ [J/Kmol]	$k_{21}(0^oC)$ [s^{-1}]	$\Delta H^{\neq}_{21}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}_{21}$ [J/Kmol]
0	$(6\pm2)10^6$	-	-	$6,9\pm0,4$	44,9	-63,9
0,1	$(8,2\pm0,8)10^5$	$29,7\pm1,5$	$-22,2\pm2$	$11\pm0,6$	44	-62,8
0,15	$(2,5\pm0,3)10^5$	$35,1\pm1,5$	$-12,2\pm2$	-	-	-
0,2	$(2,2\pm0,2)10^5$	$34,0\pm1,5$	$-17,5\pm2$	-	-	-
0,3	$(1,7\pm0,2)10^5$	$36,8\pm1,5$	$-9,4\pm2$	$13,5\pm1$	$50,2\pm2$	-38 ± 4
0,5	$(1,1\pm0,2)10^5$	$39,5\pm1,5$	$-3,0\pm3$	-	-	-
0,56	-	-	-	22 ± 2	$40,2\pm2$	-71 ± 4
0,83	-	-	-	30 ± 2	$40,0\pm2$	-70 ± 4
1,0	$(4,3\pm0,7)10^4$	$42,3\pm1,5$	-21 ± 6	-	-	-
2,0	$(1,6\pm0,3)10^4$	$43,6\pm1,5$	-4 ± 6	-	-	-
3,0	$(8,6\pm1,5)10^3$	$42,0\pm2$	-15 ± 8	-	-	-
3,3	-	-	-	155 ± 10	$50,9\pm3$	$-15,7\pm12$
4,0	$(5,2\pm1,2)10^3$	$49,8\pm3$	9 ± 12	-	-	-
4,3	-	-	-	232 ± 45	$36,3\pm4$	-65 ± 20

Tab. 1: Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21}, sowie Aktivierungsparameter für Trityltrifluoracetat in CH_3CN/CF_3COOH

striert werden kann. Mit 4-Nitrotrityltrifluoracetat, das erwartungsgemäß weniger dissoziiert, sollten deshalb Messungen bei höheren Säurekonzentrationen gelingen.

III.3. NMR-spektroskopische Messungen an Trityltrifluoracetatlösungen in Acetonitril bei variabler Anionenkonzentration

Bei den bisher aufgeführten Messungen wurde ein Mechanismus nach Art einer SN1 Reaktion (Gleichung III.1.1.) diskutiert. Es wäre aber denkbar, daß der Anionenaustausch im Ionogen zusätzlich über einen SN2 artigen Übergangszustand verläuft:

$$T(TFA)^{*} + TFA^{-} \rightleftarrows (TFA^{*}\cdots T\cdots TFA)^{-} \rightleftarrows T(TFA) + TFA^{-*} \qquad \text{(III.3.1.)}$$

Einen nukleophilen Angriff der Trifluoressigsäure mit anschließender Deprotonierung könnte man dabei ebenfalls in Betracht ziehen. Diese Reaktionen tragen allerdings nicht zur Bildung von Ionen bei, würden aber ebenso eine kinetische Verbreiterung der betreffenden NMR-Signale bewirken.

Zur Klärung, ob derartige Reaktionen beteiligt sind, geht man davon aus, daß im Falle eines reinen SN1-Mechanismus die Lebensdauer des koordinierten Trifluoracetats unabhängig von der freien Anionenkonzentration ist. Bei dem in Gleichung III.3.1. dargestellten Anionenaustausch dagegen wäre gemäß

einer bimolekularen Reaktion eine Konzentrationsabhängigkeit für die Verweildauer der Anionen im Ionogen zu erwarten. Im Fall einer SN2-Reaktion nach Gleichung III.3.1. erhält man für die Lebensdauer τ der Anionen im Ionogen die folgende Beziehung:

$$1/\tau_{T(TFA)} = k_{12}[TFA^-] \qquad \text{(III.3.2.)}$$

Für die experimentelle Untersuchung ist es notwendig in Lösung freie Trifluoracetatanionen zu erzeugen. Es liegt nahe dafür Alkalimetalltrifluoracetate einzusetzen. In Acetonitril liegt jedoch, wie NMR-Untersuchungen zeigen [21], starke Ionenassoziation vor, weshalb zur Vermeidung derartiger Effekte eine Komplexierung des Kations notwendig ist. So wurde den Lösungen von Ionogen und Kaliumtrifluoracetat in Acetonitril der Kryptand [222] dazugegeben, der Kalium praktisch quantitativ komplexiert. Dabei mußte jedoch die Konzentration des Kryptanden geringfügig niedriger als die des Kaliumtrifluoracetats gehalten werden, da nicht koordinierter Kryptand Reaktionen mit dem Tritylsystem eingeht. Dies sieht man an der allmählichen Farbänderung solcher Lösungen von Gelb nach Violett.

Die Ergebnisse der Messungen, die bei verschiedenen Anionen- und Ionogenkonzentrationen durchgeführt wurden, sind in der Arrheniusauftragung in Abb. 7 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die reziproke Lebensdauer des Trifluoracetatanions im Ionogen, die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante also, von einer Konzentrationsvariation des Anions unbe-

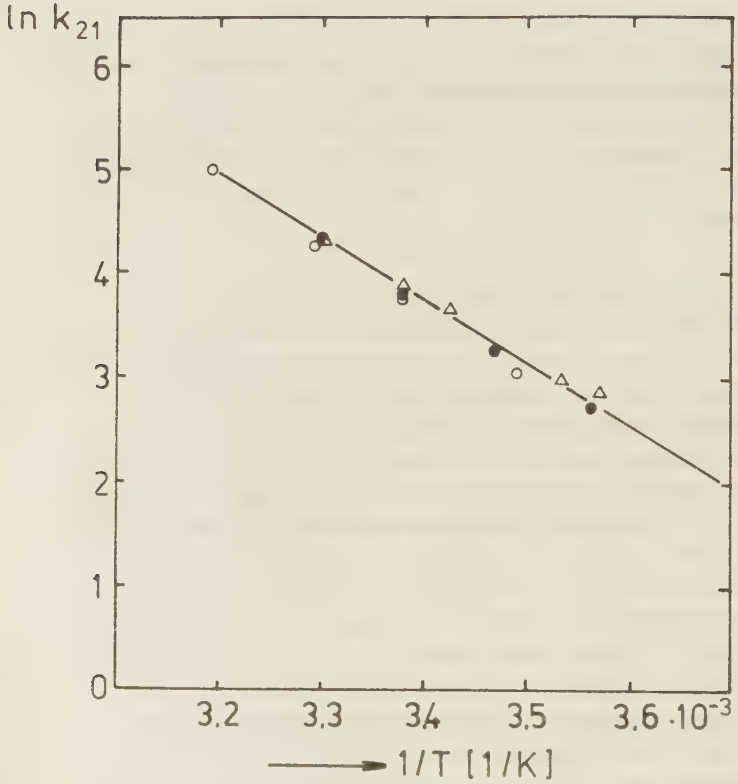


Abb. 7: Arrheniusauftragungen der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} des Trityltrifluoracetats in Acetonitril für unterschiedliche Anionenkonzentrationen TFA^-.

△ 0,208M T(TFA) 0,079M TFA^-

● 0,228M T(TFA) 0,17M TFA^-

○ 0,228M T(TFA) 0,57M TFA^-

einflußt bleibt, was einen reinen SN1-Mechanismus beweist. Auch ein Angriff der Trifluoressigsäure auf das Tritylsystem ist damit ausgeschlossen, da ihre Nukleophilie bedeutend kleiner ist als die des Anions.

III.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Trityltrifluoracetat in Dichlormethan unter Zugabe von Trifluoressigsäure

Zur kinetischen Untersuchung des Ionogens in relativ protischen Lösungsmitteln wurde als Beispiel Methylenchlorid ausgewählt und auch hier sukzessiv Trifluoressigsäure zur Aciditätserhöhung zugesetzt. Für die NMR-Untersuchungen dieses Systems eignet sich Dichlormethan auch deshalb, weil die Koaleszenztemperaturen weit oberhalb des Festpunktes des Lösungsmittels liegen.

Zunächst wurde ohne Säurezusatz in reinem Methylenchlorid gemessen, wobei es sich herausstellte, daß hier ähnlich wie in Acetonitril das Trityltrifluoracetat nur wenig ionisiert. Bei Temperaturen weit unter der Koaleszenztemperatur konnte nur ein sehr kleines Signal vom freien Anion beobachtet werden (kleiner als 1/10 des gebundenen Anions). Dabei waren wegen der geringen Ionogenkonzentration auch Hydrolyseeffekte nicht auszuschließen.

Zugabe von wenig Säure (0,02M) zu diesen Lösungen führt zu einer noch intensiveren Gelbfärbung als bei

den entsprechenden Proben in Acetonitril. Die daher vermutete stärkere Dissoziation des Ionogens in Dichlormethan bei Säurezugabe bestätigen die NMR-Messungen. Bereits bei 0,021M Trifluoressigsäure läßt sich die Anionenkonzentration durch Spektrenintegration ermitteln. Diese resultiert wie in Acetonitril nur aus der Dissoziation des Ionogens, denn die Trifluoressigsäure liegt, wie Leitfähigkeitsmessungen beweisen, auch in Methylenchlorid praktisch undissoziiert vor.

Zur Klärung des in diesem System vorliegenden Mechanismus können drei Modelle diskutiert werden, eine reine bimolekulare Reaktion oder totale bzw. teilweise Ionenpaarbildung nach Gleichung III.4.1. und III.4.2.:

$$T(TFA) \rightleftharpoons T^{+}\cdots(TFA)^{-} \qquad \text{(III.4.1.)}$$

$$T^{+} + TFA^{-} \overset{K^{o}}{\rightleftharpoons} T^{+}\cdots(TFA^{-}) \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} T(TFA) \qquad \text{(III.4.2.)}$$

Die Assoziationskonstante K^{o} läßt sich nach der Formel von Fuoss [22] abschätzen:

$$K^{o} = \frac{4\pi Na^{3}}{3000} \exp\left(\frac{e^{2}}{a\varepsilon kT}\right) \qquad \text{(III.4.3.)}$$

e: Elementarladung
ε: Dielektrizitätskonstante
a: Abstandsparameter
k: Boltzmannkonstante
N: Loschmidt'sche Zahl

Bei einem Abstandsparameter von 7Å erhält man für K^{o} bei $0^{o}C$ einen Wert von etwa 14000 l/mol, d. h. nimmt man einen Mechanismus nach Gleichung III.4.2. an, sollte im Methylenchlorid das Gleichgewicht hauptsächlich auf der Seite des Assoziationskomplexes liegen.

Auf Grund eines schnellen Mittelungsprozesses zwischen freien und im Ionenpaar assoziierten Anionen liefern die NMR-Spektren die Summe aus den Konzentrationen beider Spezies. Es wurde bei näherungsweise konstanten Trityltrifluoracetatkonzentrationen (ca. 0,2M) gemessen, sodaß nach Abb. 8 auf eine lineare Beziehung zwischen Anionen- und Säurekonzentration geschlossen werden kann. Kleine Änderungen in der Ionogenkonzentration, bedingt durch die schwierige Handhabung beim Einwiegeprozeß, wurde durch Division mittels $\sqrt{T(TFA)}$ berichtigt. Bei schwacher Dissoziation kann die freie Ionenkonzentration durch folgende Gleichung approximiert werden:

$$[TFA^{-}] = \sqrt{\frac{[T(TFA)]}{K}} \qquad \text{(III.4.4.)}$$

K: Gleichgewichtskonstante

So ist das richtige Konvergenzverhalten für $[H(TFA)]$ gewährleistet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit geht die Gerade durch den Nullpunkt, was mit der NMR-spektroskopischen Beobachtung übereinstimmt.

Klärung, ob eine bimolekulare Reaktion oder im wesentlichen Ionenpaarbildung vorliegt, ergibt der

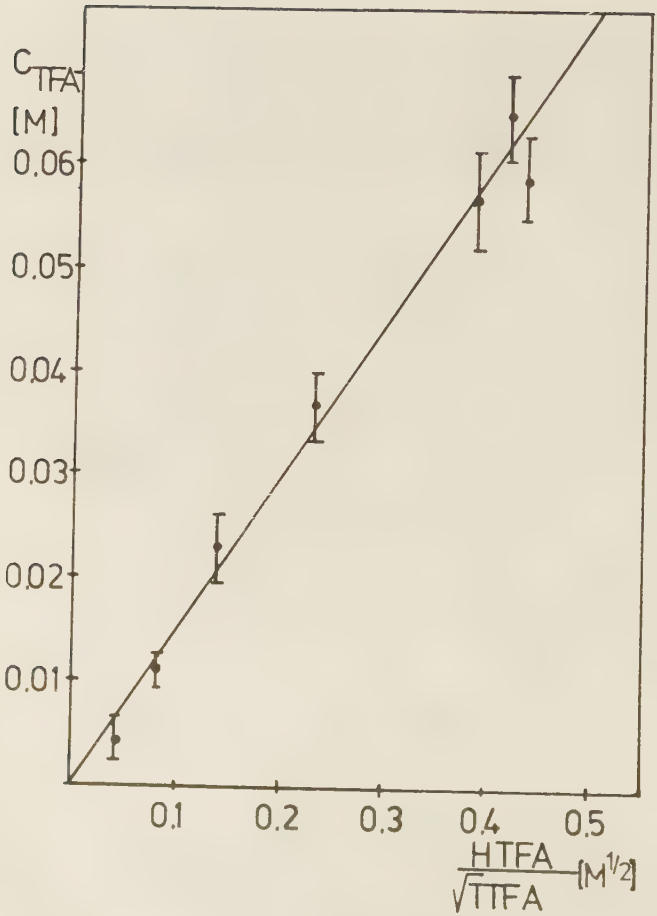


Abb. 8: Freie Anionenkonzentration im System Trityltrifluoracetat/Methylenchlorid als Funktion des Verhältnisses zwischen der Trifluoressigsäurekonzentration und der Wurzel der Ionogeneinwaagekonzentration; Messung bei 273K.

Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen, da hier nur freie Ionen einen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. In Abb. 9 ist die spezifische Leitfähigkeit κ einer 0,16M Trityltrifluoracetatlösung in Dichlormethan als Funktion der Trifluoressigsäurekonzentration dargestellt. Wie erwartet ist auch hier ein linearer Verlauf erkennbar. Um die den Leitfähigkeitswerten entsprechenden Ionenkonzentrationen größenordnungsmäßig zu erhalten, wurden Kalibrierungskurven von in Acetonitril gelöstem Trimethoxytrityltrifluoracetat [23] , das bereits ohne Trifluoressigsäure vollständig dissoziiert, hinzugezogen. Für eine Abschätzung ist ein solcher Vergleich zulässig, denn die Viskositäten von Acetonitril und Methylenchlorid unterscheiden sich nicht wesentlich und die Beweglichkeit des Trimethoxytritylions dürfte mit der des unsubstituierten Tritylions nahezu identisch sein. Aus den Kalibrierungskurven für das vollständig dissoziierte Trimethoxytrityltrifluoracetat (Abb. 10) und den Leitfähigkeitsmessungen in Methylenchlorid (Abb. 9) läßt sich näherungsweise die freie Ionenkonzentration der Lösung von Trityltrifluoracetat in Dichlormethan bei Säurezugabe bestimmen. Es zeigt sich, daß größenordnungsmaßig die aus den Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Werte mit denen aus den NMR-Untersuchungen übereinstimmen, d. h. es liegt offensichtlich keine beträchtliche Assoziation der Ionen nach Gleichung III.4.1. und III.4.2. in Methylenchlorid bei Säurezugabe vor. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

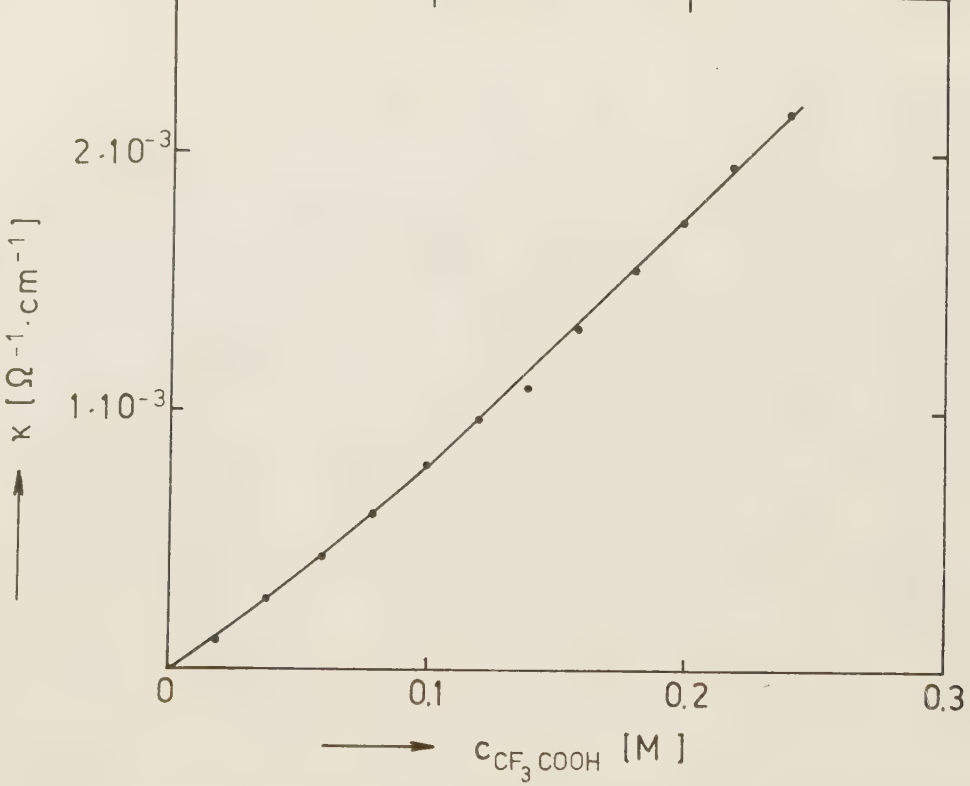


Abb. 9: Spezifische Leitfähigkeit einer 0,16M Trityltrifluoracetatlösung in Dichlormethan als Funktion der Trifluoressigsäurekonzentration, Messung bei 293 K

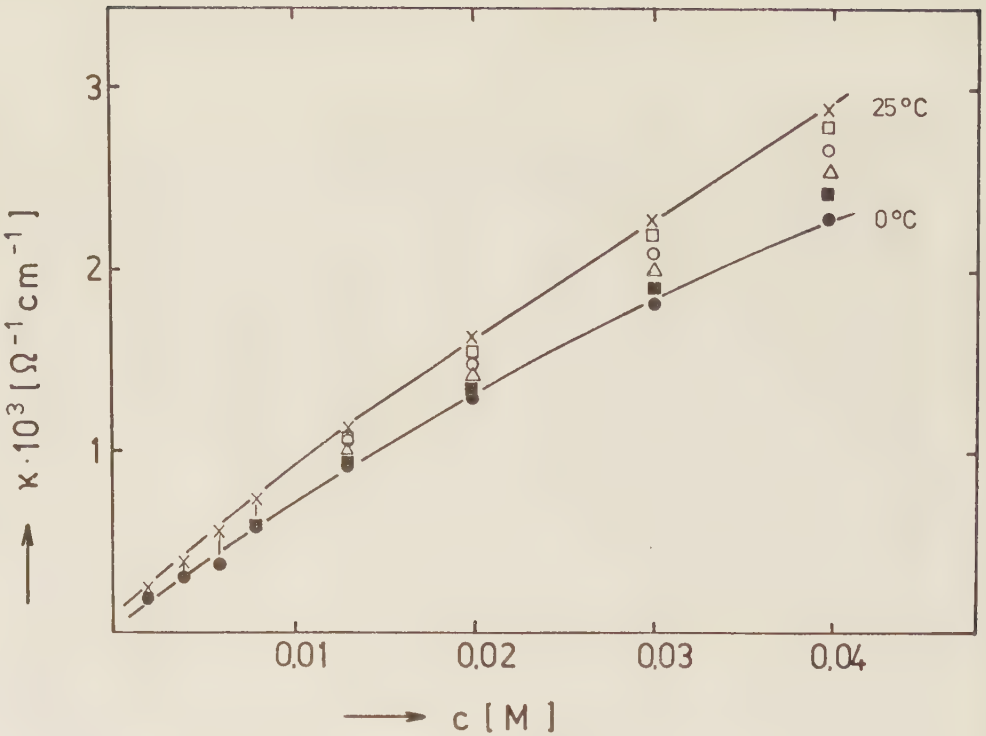


Abb. 10: Spezifische Leitfähigkeit von 4-,4'-,4"-Trimethoxitrityltrifluoracetat (0,2M) in Acetonitril im Temperaturbereich von 25-0°C [23]

kann deshalb naherungsweise ein bimolekularer Mechanismus zugrunde gelegt werden.

Aus den bisherigen Resultaten ist in Methylenchlorid eine extrem starke Abhangigkeit des Ionogengleichgewichts von der Saurekonzentration zu erkennen. Bei Abwesenheit der Trifluoressigsäure liegt wie bereits erwähnt das Ionogen nahezu undissoziiert vor. Auf Grund der starken Extinktion des Tritylions (Extinktionskoeffizient von $3{,}6 \cdot 10^4$ bei 410 nm) wurde die Ionenkonzentration mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie ermittelt. Für eine 0,16M Trityltrifluoracetatlösung in Methylenchlorid ergibt sich eine Tritylionen - bzw. Trifluoracetatkonzentration von $9 \cdot 10^{-5}$M. Mit einer Einwaagekonzentration von 0,16M läßt sich eine Gleichgewichtskonstante von $2 \cdot 10^7$ l/mol bestimmen.

Aus dem ermittelten linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration des Anions und der Säure nach Abb. 8 ist es möglich die Abhangigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Trifluoressigsäurekonzentration zu erhalten. Die Beziehung

$$[TFA^-] = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \cdot K\,[T(TFA)]}}{2\,K} \qquad \text{(III.4.5.)}$$

läßt sich bei großen Werten von K, wie bereits zuvor angegeben, vereinfachen zu $[TFA^-] = \sqrt{[T(TFA)]\,/K}$. Im gemessenen Bereich ist diese Näherung noch zulässig, denn die kleinste aus den NMR-Daten ermittelte Gleichgewichtskonstante K beträgt etwa 50 l/mol. Im ungünstigsten Fall ergeben sich Fehler

von 10 - 15 %, sodaß hier K proportional zu $1/[HTFA]^2$ angegeben werden kann.

Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} von der Trifluoressigsäurekonzentration, wobei k_{21} gegen das Verhältnis der Konzentration von Säure zu Ionogen aufgetragen wird. Die Geschwindigkeitskonstante k_{21} nimmt offensichtlich linear mit der Säurekonzentration zu. Große Unterschiede sind beim Vergleich mit den Messungen in Acetonitril festzustellen. Während in CH_3CN die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante sich bis zu einer Säurekonzentration von 0,2M kaum ändert (ca. 11 sec^{-1} bei 273 K), liegt k_{21} beim Methylenchlorid um etwa Faktor 10 höher und nimmt in diesem Bereich stark zu.

Nachdem die Ionenkonzentration bei unterschiedlicher Acidität bekannt ist, wurde versucht die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} zu ermitteln. Das NMR-Hochfeldsignal stellt ein ausgemitteltes Signal zwischen Säure und Anion dar, sodaß für die Änderung der Magnetisierung G gilt:

$$-\frac{dG(TFA^- + HTFA)}{dt} = \frac{G(TFA^- + HTFA)}{\tau_{TFA^- + HTFA}} \qquad \text{(III.4.6.)}$$

Nach einem bimolekularen Mechanismus läßt sich formulieren:

$$-\frac{d[TFA^-]}{dt} = k_{12}[T^+][TFA^-] \qquad \text{(III.4.7.)}$$

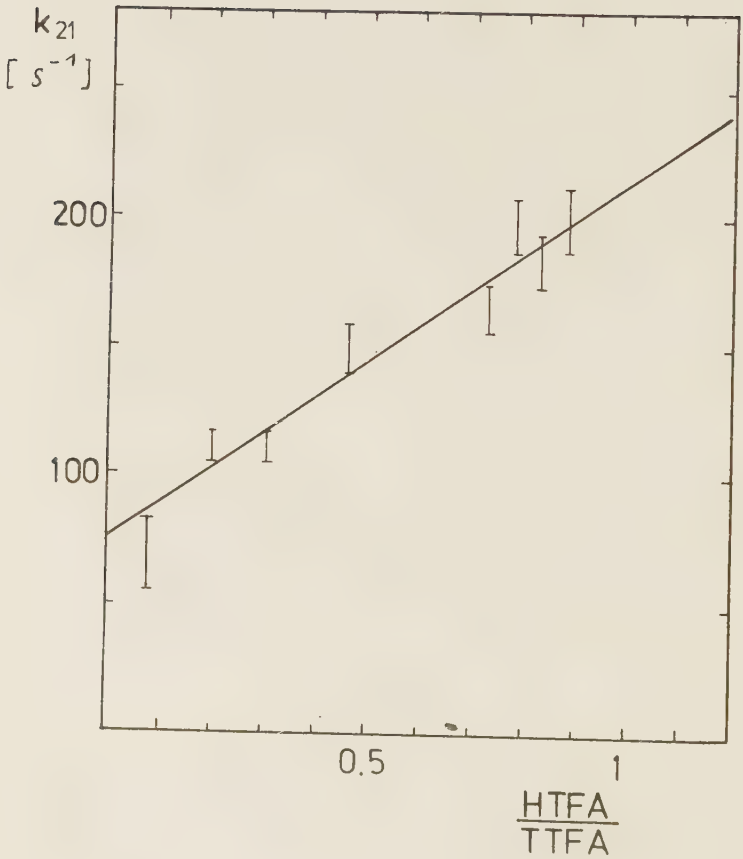


Abb. 11: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} als Funktion des Konzentrationsverhältnisses zwischen Trifluoressigsäure und Trityltrifluoracetat in Methylenchlorid, Messung bei 273 K

Da die Magnetisierung proportional zur entsprechenden Konzentration ist, kann die reziproke Verweildauer durch Kombination der beiden Gleichungen III.4.6. und III.4.7. dargestellt werden, wobei die Konzentration der Anionen und der Carbeniumionen identisch ist:

$$\frac{1}{\tau_{TFA^-+HTFA}} = k_{12} \frac{[TFA^-]^2}{[TFA^-]+[HTFA]} \qquad \text{(III.4.8.)}$$

Die reziproken Relaxationszeiten $1/\tau_{TFA^-+HTFA}$ nehmen in Methylenchlorid mit der Säurekonzentration ab, wie in Abb. 12 zu sehen ist. Wäre die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} bei allen Säurekonzentrationen konstant, so würde man in der Darstellung gemäß Gleichung III.4.8. eine Gerade mit positiver Steigung erhalten. Die experimentellen Daten liefern den entgegengesetzten Verlauf (Abb. 12). Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} bei Säurezugabe drastisch abnimmt, sodaß die Zunahme im Abszissenwert durch die Abnahme in k_{12} überkompensiert wird (Gleichung III.4.8.). Bei hohen Werten für $[TFA^-]^2/[TFA]+[HTFA]$ konvergieren die reziproken Lebensdauern $1/\tau_{TFA^-+HTFA}$ und man erhält einen nahezu waagrechten Verlauf (Abb. 12). Hier entspricht nach Gleichung III.4.8. die Zunahme im Abszissenwert der Abnahme in der Geschwindigkeitskonstante k_{12}. Die bei den jeweiligen Ionenstärken und Säurekonzentrationen aktuellen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten können nach Gleichung III.4.8. berechnet werden. Die Werte für $1/\tau_{TFA^-+HTFA}$

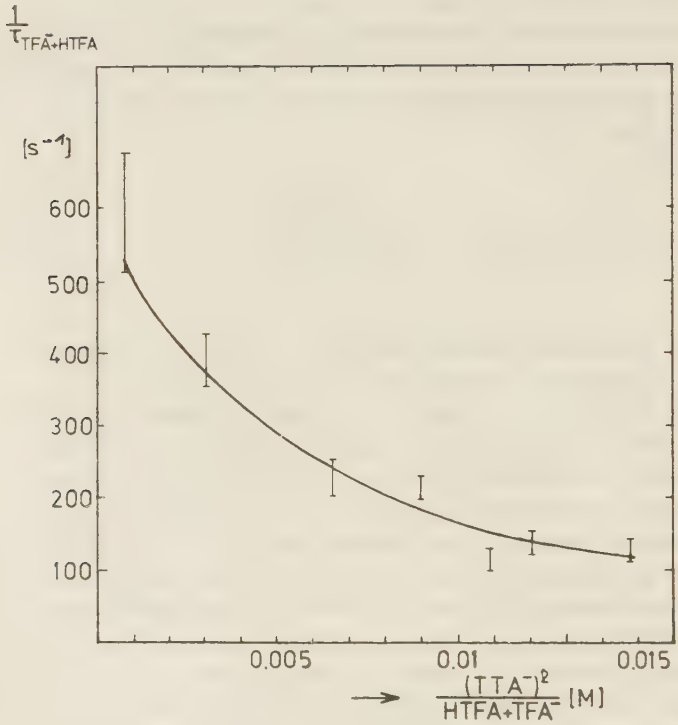


Abb. 12: Trityltrifluoracetat in Methylenchlorid / Trifluoressigsäure, reziproke Verweildauern $\tau^{-1}_{TFA^-+HTFA}$ als Funktion von $[TFA^-]^2/[TFA^-]+[HTFA]$ gemäß Gleichung III.4.8., Messungen bei 273 K

sind aus den Lineshape-Untersuchungen bekannt und die Konzentrationen vom Trityltrifluoracetat-anion erhält man unmittelbar aus der Spektrenintegration. Die bei den entsprechenden Ionenstärken ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{12} sind in Abb. 13 als Funktion der reziproken Säurekonzentration dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenze erhält man eine lineare Beziehung, d. h. k_{12} ist im gemessenen Bereich umgekehrt proportional zur Konzentration von HTFA. Die gefundene Abhängigkeit von k_{12} und k_{21} von der Säurekonzentration liefert die bereits diskutierte empirische Beziehung $K \sim 1/[HTFA]^2$

In Tab. 3 werden die aus den kinetischen und thermodynamischen Messungen (Spektrenintegration) ermittelten Gleichgewichtskonstanten gegenübergestellt. Man erhält eine relativ gute Übereinstimmung.

Die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten wurden für die aktuellen Ionenkonzentrationen berechnet. Eine Extrapolation auf Ionenstärke 0 wurde mit der erweiterten Debye-Hückel-Theorie nicht vorgenommen. Diese klassischen Vorstellungen, wie auch die Assoziationsgleichung von Fuoss (Gleichung III.4.3.) sind hier bei spezifischen Wechselwirkungen zwischen Anionen und Säure nicht anwendbar. Die relativ guten Leitfähigkeiten (Abb. 9) widersprechen dieser Vorstellung.

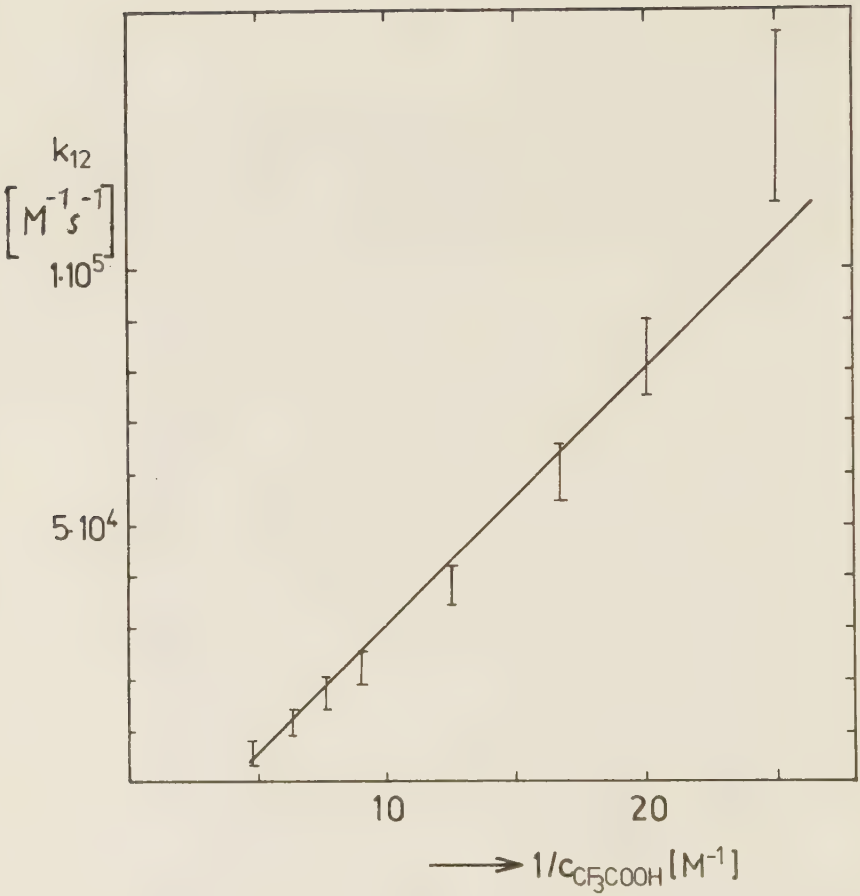


Abb. 15: Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} bei 273K für Trityltrifluoracetat in Methylenchlorid als Funktion der reziproken Trifluoressigsäurekonzentration

c_{HTFA} [M]	$c_{T(TFA)}$ [M]	c_{TFA^-} [M]	$k_{21}(0^oC)$ [s^{-1}]	$\Delta H^{\neq}_{21}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}_{21}$ [J/Kmol]	$k_{12}(0^oC)$ [$s^{-1}M^{-1}$]
0,021	0,234	0,004±0,00[illegible]	70±15	44,5±[illegible]	-46±7	–
0,036	0,178	0,0[illegible]0±0,002	1[illegible]0±8	43,8±1,5	-44±6	1,3 [illegible]^5
0,059	0,191	0,023±0,003	110±8	44,5±1,5	-42±6	5,9 10^4
0,113	0,246	0,034±0,003	156±10	42,0±1,5	-49±6	2,2 10^4
0,178	0,214	0,055±0,004	181±10	42,2±1,5	-47±6	–
0,233	0,241	0,059±0,004	200±12	40,7±1,5	-51±6	6,6 10^3
0,220	0,28	0,065±0,004	2[illegible]2±15	42,7±[illegible]	-44±7	–

Tab. 2: Geschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{12} (bei 0^oC) sowie Aktivierungsparameter für das System Trityltrifluoracetat in Methylenchlorid / Trifluoressigsäure; die Werte für k_{12} bei der jeweiligen Ionenstärke

Tab. 3: Gleichgewichtskonstanten bei 273 K für das System Trityltrifluoracetat in Dichlormethan bei verschiedenen Trifluoressigsäurekonzentrationen. Zum Vergleich Werte aus den kinetischen Messungen K_k und aus thermodynamischen Daten K_t.

c_{HTFA} [M]	K_k [M^{-1}]	K_t [M^{-1}]
0,036	1182	1680
0,059	536	318
0,113	141	183
0,219	33	52

III.5. Kinetische Untersuchungen an Lösungen von 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Gemischen von Acetonitril und Trifluoressigsäure.

Wie bereits in Abschnitt III.3.2. erwähnt, wurde das 4-Nitrotrityltrifluoracetat eingesetzt, um das Verhalten des Ionogens in Acetonitril bei möglichst hoher Aciditat der Lösung zu studieren. Auf Grund des Substituenteneffekts neigt diese Verbindung weniger als das unsubstituierte Trityltrifluoracetat zur Dissoziation, sodaß Relaxationsmessungen mit Leitfähigkeitsindikation bei Säurekonzentrationen weit über 4M möglich sind.

Die NMR-Untersuchungen beschränken sich allerdings auch hier auf Säurekonzentrationen unter 5M auf Grund der begrenzten Löslichkeit des Ionogens. Die aus diesen Messungen ermittelten Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} sind in Abb. 14 als Funktion der Säurekonzentration aufgetragen. Bis zu 3,4M Trifluoressigsäure nehmen die sehr kleinen Werte für k_{21} nur wenig zu (von ca. 0,6 - 7 s^{-1} bei 273 K Bei höheren Säurekonzentrationen steigt die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} plötzlich stark an. Die Werte bei 7M und 10M Säure können aus Relaxationsmessungen gewonnen werden.

Wie beim unsubstituierten Tritylester konnte auch hier anhand der Arrheniusauftragungen in Abb. 15 gezeigt werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_{21} hauptsächlich vom Milieu abhängen und nicht entscheidend von der Ionogenkonzentration beeinflußt werden. Die Meßpunkte liegen bei annähernd konstant

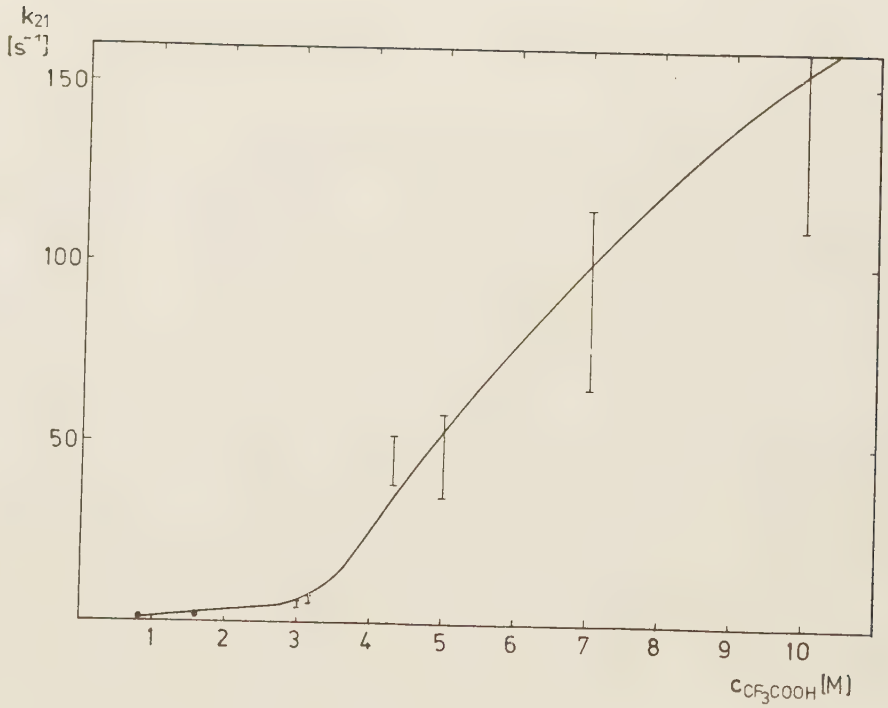


Abb. 14: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} (273 K) für 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Acetonitril als Funktion der Trifluoressigsäurekonzentration

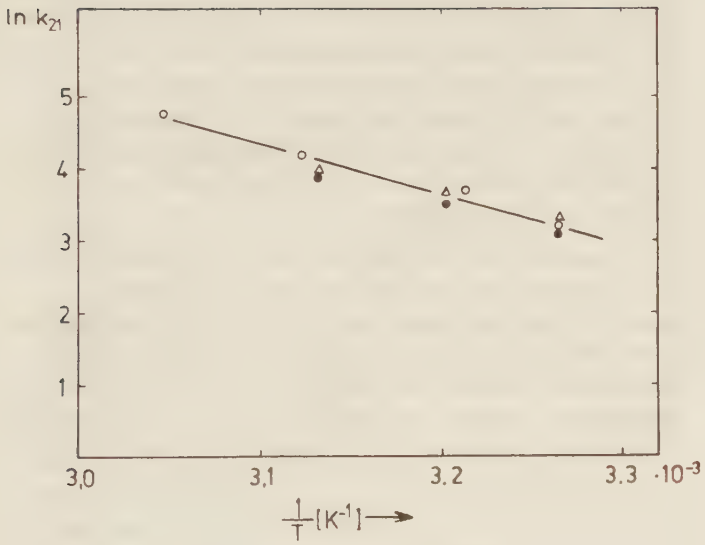


Abb. 15: Arrheniusauftragung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $k_{21} = 1/\tau_{NO_2T(TFA)}$ für 4-Nitrotrityltrifluoracetat ($NO_2T(TFA)$) in Acetonitril bei ca. 0,16 - 0,17M Trifluoressigsäure (HTFA).

○ 0,17M HTFA 0,049M $NO_2T(TFA)$

△ 0,17M HTFA 0,33 M $NO_2T(TFA)$

● 0,16M HTFA 0,61 M $NO_2T(TFA)$

Säurekonzentration auf einer Geraden, trotz Variation der Ionogenkonzentration um etwa Faktor 2.

Die Ergebnisse der Drucksprungmessungen sind in Abb. 16 dargestellt, wobei die reziproken Relaxationszeiten $1/\tau$ gegen die Wurzel der Einwaagekonzentrationen aufgetragen sind. Die annähernd lineare Beziehung weist wieder auf eine Reaktion zweiter Ordnung hin (Gleichung II.1.5.).

Die Messungen konnten maximal bis 10M Trifluoressigsäure durchgeführt werden. Bei nur geringfügig höheren Konzentrationen waren die Relaxationsspektren nicht mehr reproduzierbar. Die bei diesen Säurekonzentrationen extrem kleinen Relaxationsamplituden ließen sich meist nicht mehr störungsfrei registrieren.

Die Berechnung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} erfolgte nach dem beschriebenen iterativen Verfahren. Für die Dielektrizitätskonstante wurde bei den hohen Säurekonzentrationen näherungsweise der Wert der reinen Trifluoressigsäure eingesetzt. Bei 1 und 5M Säure wurde für die zur Berechnung notwendige Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante der NMR-spektroskopisch ermittelte Wert herangezogen. Bei den Konzentrationen von 7 und 10M Trifluoressigsäure ist es möglich aus der Darstellung $1/\tau = f(\sqrt{c^\circ})$ (Abb. 16) einen Achsenabschnitt abzulesen, der die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} darstellt. Diese Werte sind allerdings mit Fehlern von maximal 50 % behaftet. Daher können k_{12} und k_{21} aus den Relaxationsmessungen bei Säurekonzentrationen über 5M nur mit einem beträchtlichen Fehler bestimmt werden.

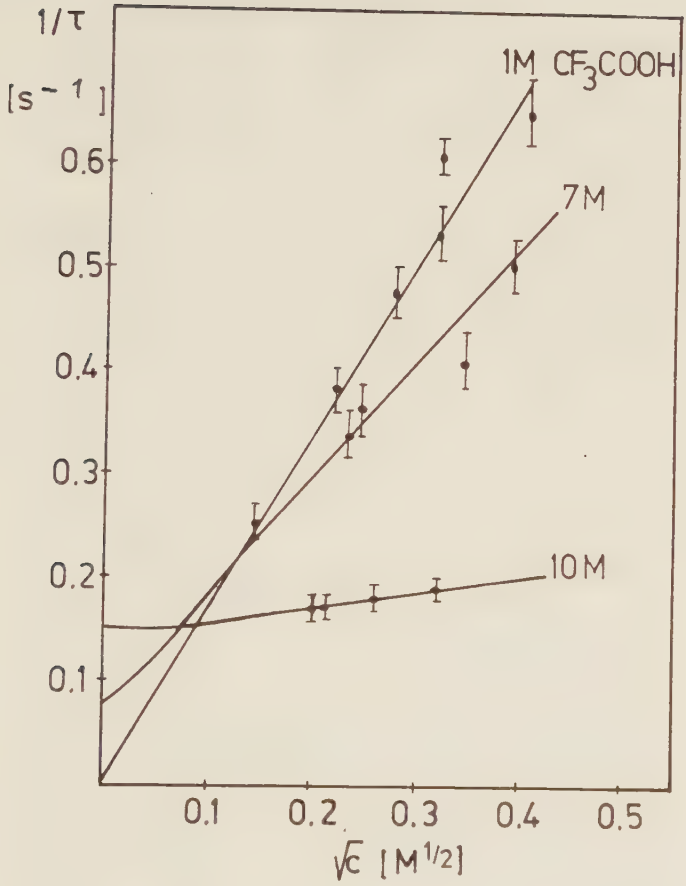


Abb. 16: Reziproke Relaxationszeiten als Funktion der Wurzel der Ionogenbruttokonzentration bei den angegebenen Trifluoressigsäurekonzentrationen, 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Acetonitril bei 273 K

In Tab. 4 sind die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} dargestellt. Es zeigt sich, daß bei den Säurekonzentrationen von 5 bis 7M die Werte für k_{12} nur geringfügig abnehmen. Wie man schon in der Auftragung in Abb. 16 erkennen kann, tritt bei 10M Trifluoressigsäure eine drastische Verringerung von k_{12} (ca. Faktor 20) auf.

Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diese Ergebnisse aus den kinetischen Messungen (Abb. 17, 18). Bis zu einer Säurekonzentration von 3M erfolgt ein linearer Anstieg der molaren Leitfähigkeit von 4-Nitrotrityltrifluoracetat mit Zunahme der Säure. Wie die Werte zeigen ist dieses Ionogen nur schwach dissoziiert. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Gleichgewichtskonstanten, die aus den kinetischen Messungen unmittelbar zu erhalten sind (Tab. 4). Jedoch ist zu Beginn der Kurve (Abb. 17) ein geringer Beitrag von der Leitfähigkeit der Trifluoressigsäure vorhanden. In Analogie zum unsubstituierten Tritylester nimmt die Leitfähigkeit der Lösung mit Säurezugabe erst linear dann stärker zu. Diese Beobachtung kann, wie die kinetischen Messungen zeigen, durch eine Abnahme der Assoziationsgeschwindigkeitskonstante und eine Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante erklärt werden. In Abb. 18 ist der Verlauf der molaren Leitfähigkeit des 4-Nitrotritylesters bei hohen Säuremengen gezeigt. Bis etwa 10,5M Trifluoressigsäure erfolgt ein Anstieg im Leitfähigkeitswert. Das Maximum in Abb. 18 entspricht größenordnungsmäßig, wie der Vergleich mit Leitfähigkeitsmessungen von Trimetoxi-

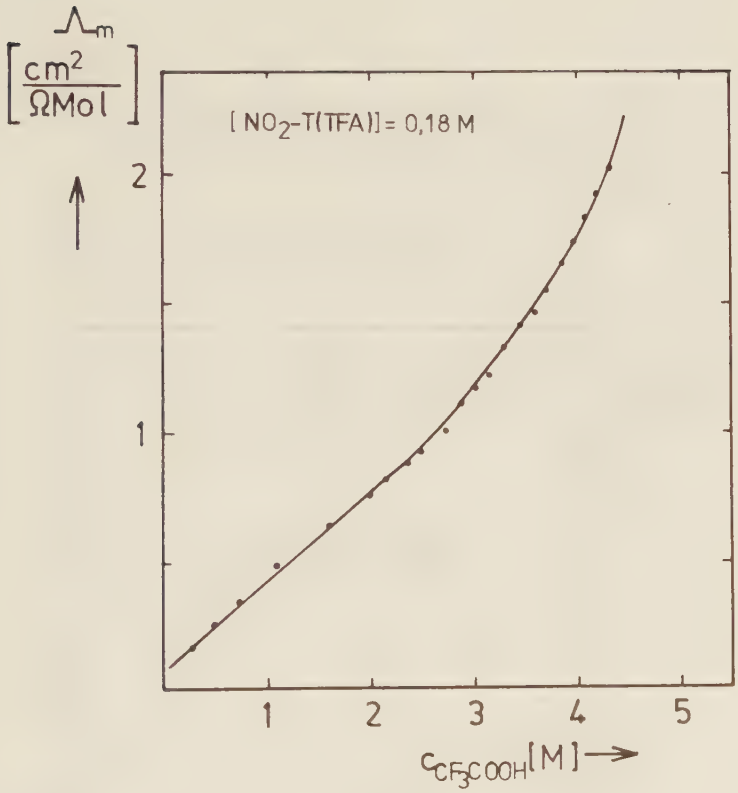


Abb. 17: Molare Leitfähigkeit Λ_m für 4-Nitrotrifluoracetat in Acetonitril als Funktion der Trifluoressigsäurekonzentration bei 20°C.

trifluoracetat in Acetonitril zeigt, einer Ionenkonzentration von ca. 0,1M bei einer Einwaagekonzentration des Ionogens von 0,18M. Eine weitere Erhöhung der Trifluoressigsäurekonzentration führt zu einer Verminderung der Leitfähigkeit, was mit einem Verschwinden von frei beweglichen Ionen verbunden ist.

Das bedeutet in hohen Säurekonzentrationen bzw. in reiner Säure (13M) spielen zusätzliche Gleichgewichte eine Rolle.

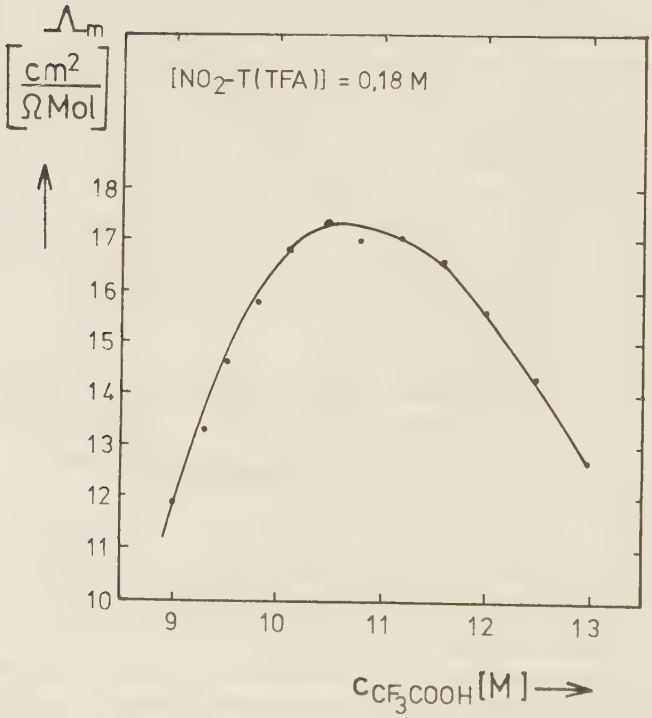


Abb. 18: Molare Leitfähigkeit Λ_m für 4 Nitrotrityltrifluoracetat in Acetonitril bei hohen Säurekonzentrationen und in reiner Säure (13M); Messungen bei 20°C.

c_{HTFA} [M]	$k_{12}(0^oC)$ [M^{-1} s^{-1}]	$\Delta H^{\neq}_{12}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}_{12}$ [J/Kmol]	$k_{21}(0^oC)$ [s^{-1}]	$\Delta H^{\neq}_{21}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}_{21}$ [J/Kmol]
0,8	-	-	-	$0,6 \pm 0,05$	$60 \pm 1,5$	-27 ± 4
1,0	$(2,8 \pm 0,4)10^5$	-	-	-	-	-
1,58	-	-	-	$1,8 \pm 0,2$	$51 \pm 1,5$	-51 ± 4
1,7	-	-	-	$2,0 \pm 0,2$	$49 \pm 1,5$	-60 ± 4
3,2	-	-	-	$7,2 \pm 0,5$	49 ± 2	-46 ± 4
3,4	-	-	-	$7,4 \pm 0,5$	49 ± 3	-46 ± 8
4,3	-	-	-	45 ± 5	47 ± 3	-37 ± 8
5,0	$(2,0 \pm 0,5)10^4$	37 ± 3	-26 ± 9	45 ± 15	46 ± 4	-41 ± 13
7,0	$(1,5 \pm 0,8)10^4$	37 ± 3	-29 ± 9	90 ± 25	47 ± 4	-37 ± 13
10,0	1200 ± 400	62 ± 5	42 ± 18	150 ± 40	44 ± 4	-40 ± 13

Tab. 4: 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Acetonitril / Trifluoressigsäure; Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} und Aktivierungsparameter bei den angegebenen Trifluoressigsäurekonzentrationen

III.6. NMR-Messungen an Trityltrifluoracetaten in reiner Trifluoressigsäure

^{1}H-NMR-Spektren von Trityltrifluoracetaten wie z. B. der unsubstituierten bzw. der nitrosubstituierten Verbindung in reiner Trifluoressigsäure zeigen im Phenylbereich ein für das Tritylcarbeniumion typisches komplexes Aufspaltungsmuster (Abb. 19), wie man es auch bei den entsprechenden Tritylperchloraten, die in Acetonitril vollkommen dissoziiert vorliegen, findet [24]. Im ^{19}F-Kernresonanzspektrum wird die nach tiefem Feld verschobene Bande des koordinierten Anions nicht beobachtet, man erhält ein Singulett, das ein gemitteltes Signal zwischen dem Anion und der Säure darstellt.

Wird die Ionogenkonzentration (Trityltrifluoracetat bzw. 4-Nitrotrityltrifluoracetat) stark erhöht, sodaß das Konzentrationsverhältnis Trityltrifluoracetat zu Trifluoressigsäure ca. 1/7 beträgt, beobachtet man im ^{1}H-Spektrum anstatt der Feinaufspaltung des Tritylsystems breite Banden. Wie die Spektren des 4-Nitrotrityltrifluoracetats in Trifluoressigsäure (Abb. 20) zeigen, deutet die starke Temperaturabhängigkeit der Linienform auf einen kinetischen Effekt hin. Das ^{19}F-Kernresonanzspektrum bleibt trotz hoher Ionogenkonzentration unverändert, d. h. die beobachtete Kinetik wird vom Carbeniumion bestimmt.

Zur genauen Untersuchung eignet sich das 4-Trifluormethyltrityltrifluoracetat. Im ^{19}F-NMR-Spektrum stellen die Trifluormethylgruppen zwei Spinsysteme

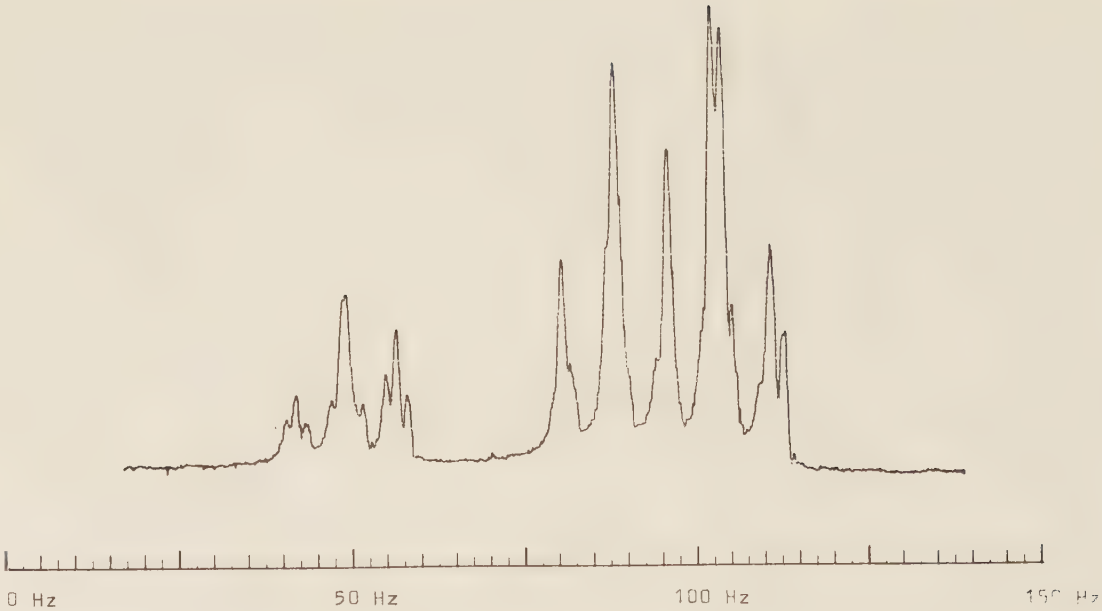


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum des Tritylkations in reiner Trifluoressigsäure

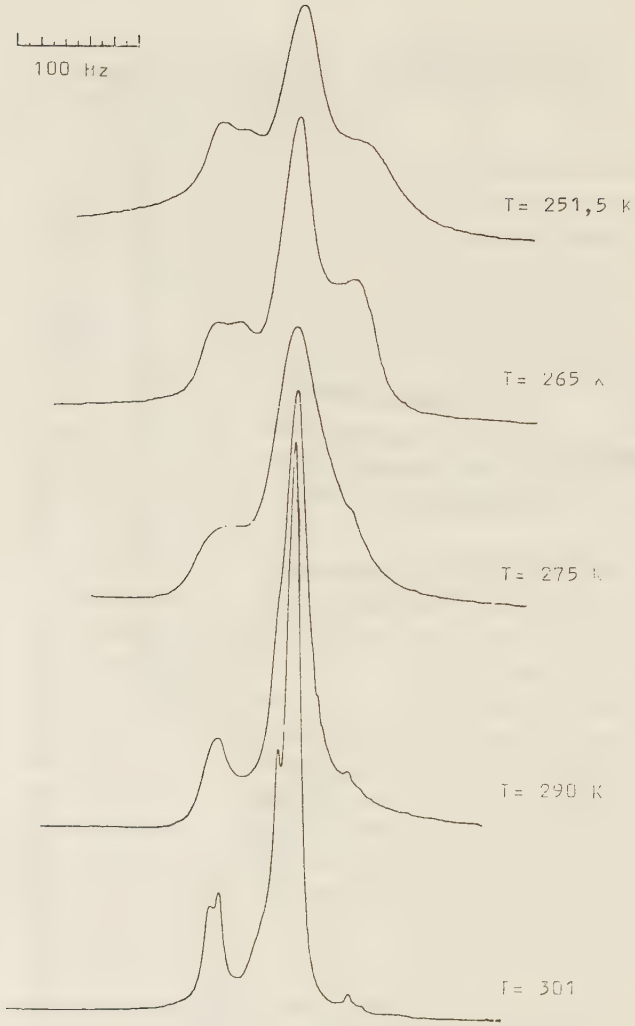


Abb. 20: Konzentrierte Lösung von 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Trifluoressigsäure; ^{1}H-NMR-Spektren der Trityigruppe bei den entsprechenden Temperaturen; Ionengenkonzentration 1,6 M

dar, die eine Beobachtung sowohl des Anions als auch des Carbeniumions gestatten. Das Signal der am Phenylkern gebundenen CF_3-Gruppe erscheint relativ zur Bande der Trifluormethylgruppe des Anions bzw. der Säure um 1150 Hz nach tiefem Feld verschoben (Abb. 21).

Bei Temperaturen zwischen 260 und 285 K tritt bei hohen Ionogenkonzentrationen die erwartete kinetisch bedingte Linienform auf der Seite des Kations $(CF_3C_6H_4)(C_6H_5)_2C^+$ im ^{19}F-NMR-Spektrum auf. Man beobachtet zwei verbreiterte Banden im Abstand von ca. 120 Hz. Das zu tiefem Feld verschobene Signal kann dem freien Carbeniumion zugeordnet werden, da bei sukzessiver Verdünnung der Lösung mit Trifluoressigsäure die Intensität dieser Bande auf Kosten des Hochfeldsignals zunimmt. Das Singulett im System TFA^-/HTFA bleibt dabei unverändert. Gibt man zu den Lösungen in reiner Säure kleine Mengen an Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methylenchlorid, so treten im Trifluoracetatsystem wie erwartet die Signale für das freie und gebundene Anion auf.

Diese Ergebnisse müssen dahingehend interpretiert werden, daß in reiner Säure eine Carbeniumion-Carbeniumion Wechselwirkung ($T^+\cdots T^+$) auftritt. Das Anion ist dabei in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie nicht betroffen, denn es liegt im gesamten Temperaturbereich ein scharfes Signal vor. Die Abnahme der Leitfähigkeit (Abb. 18) könnte zusätzlich auf eine Assoziation der Anionen mit dem $T^+\cdots T^+$ Aggregat zurückzuführen sein.

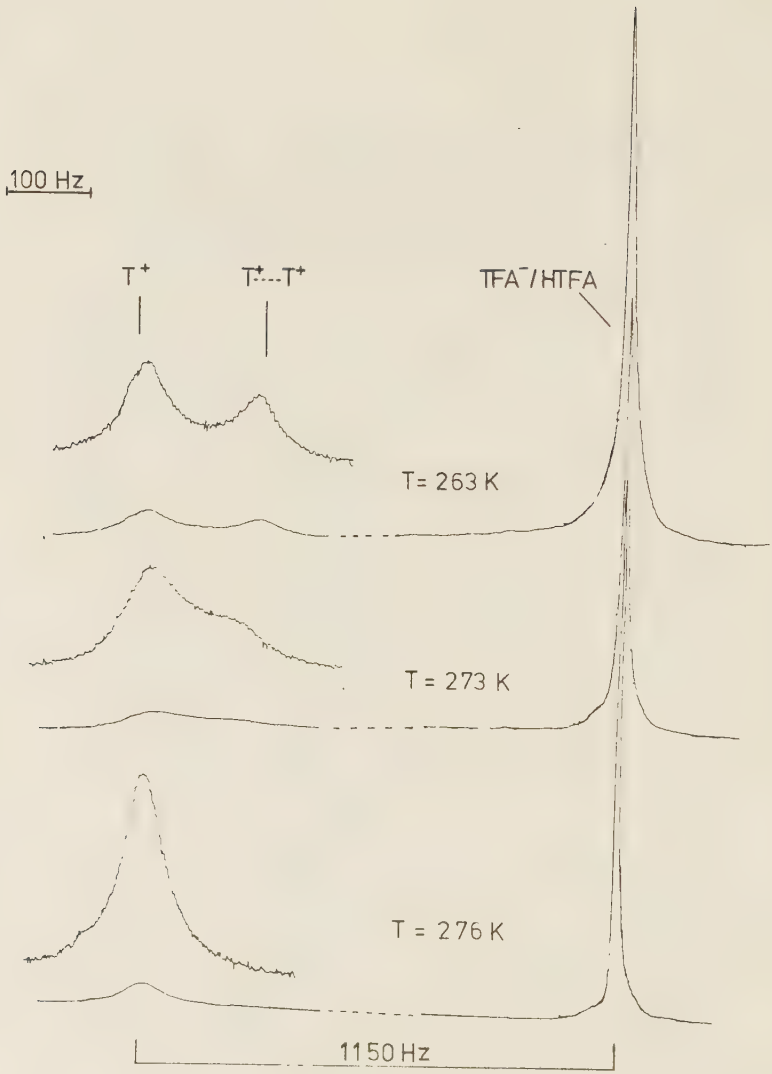


Abb. 41: ^{19}F-NMR-Spektren einer konzentrierten Lösung von 4-Trifluormethyltrityltrifluoracetat (1,9 M) in Trifluoressigsäure

Für hohe Ionogenkonzentrationen können also Reaktionen nach Gleichung III.6.1. angenommen werden:

$$T^+ + T^+ \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} T^+ \cdots T^+ \qquad \text{(III.6.1.)}$$

Aus der Linienformanalyse der ^{19}F-NMR-Spektren wurden für die Dissoziation von $T^+ \cdots T^+$ folgende kinetische Parameter ermittelt:

$k_{21}(0^oC)$	$\Delta H^{\neq}_{21}$	$\Delta S^{\neq}_{21}$
$[sek^{-1}]$	[kJ/mol]	[J/Kmol]
90 ± 5	33 ± 2	-86 ± 10

IV. Diskussion

Leitfähigkeitsmessungen an Trityltrifluoracetat in Acetonitril (Abb. 1) zeigen, daß mit steigender Trifluoressigsäurekonzentration die Ionenbildung stark begünstigt wird. Die Bildung des Trityl- und Trifluoracetations ist in Acetonitril ein endothermer Prozeß, der mit einer positiven Reaktionsentropie verbunden ist (Tab. 5) [25]. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß zwischen den Ionen bzw. dem Ionogen und dem Lösungsmittel eine Wechselwirkung stattfindet. Solvatationseffekte sind also ganz wesentlich an der Dissoziation des Ionogens beteiligt. Mit steigender Konzentration der Trifluoressigsäure wird die Reaktion weniger endotherm. Bei kleinen Anionen, wie z. B. dem Chloridion fand H. Kessler [6], daß der Dissoziationsprozeß von Tritylchlorid in Schwefeldioxid exotherm ist. Die Deutung dieser thermodynamischen Befunde kann auf kinetischem Weg erfolgen. Der thermodynamisch beobachtete Solvatationseffekt bei der Bildung von Ionen aus dem Ionogen kann so auf den Einfluß von Solvatmolekülen auf die Bildungs- und Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante zurückgeführt werden.

Wie die Ergebnisse in Abb. 6 zeigen, tritt bis ca. 0,5M Trifluoressigsäure in Acetonitril eine drastische Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante ein. Bei beginnender Säurezugabe wird eine lineare Abnahme von log k_{12} gegen den Molenbruch der Säure beobachtet (Abnahme um mehr als 2 Zehnerpotenzen). Dieses Ergebnis kann auf

Tab. 5: Thermodynamische Daten für den Dissoziationsprozeß von Trityltrifluoracetat in Acetonitril bei den angegebenen Säurekonzentrationen; Messungen bei 25°C; $K = [T^+][TFA^-] / [T(TFA)]$ extrapoliert auf Ionenstärke 0 [25].

c_{CF_3COOH} M	K(25°C) M	ΔH^o kJ/mol	ΔS^o J/K mol
0.1	$(3.4 \pm 0.3)\ 10^{-5}$	10.5 ± 1.5	-50 ± 8
0.3	$(1.8 \pm 0.15)\ 10^{-4}$	9.0 ± 1.5	-42 ± 8
0.5	$(3.6 \pm 0.3)\ 10^{-4}$	7.4 ± 1.5	-41 ± 8
1.06	$(1.1 \pm 0.1)\ 10^{-3}$	7.3 ± 1.5	-32 ± 8

Änderungen in der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{12}^{\neq}$ und der Aktivierungsentropie $\Delta S_{12}^{\neq}$ zurückgeführt werden. In Abb. 22 ist deshalb $\Delta H_{12}^{\neq}$ für den Rekombinationsprozeß als Funktion der zugegebenen Trifluoressigsäure dargestellt. Mit steigender Säurekonzentration nimmt $\Delta H_{12}^{\neq}$ von ca. 30 kJ/mol auf ca. 44 kJ/mol zu. Dies kann dahingehend erklärt werden, daß das Trifluoracetatanion bei Säurezugabe durch die aciden Protonen effizient solvatisiert wird , sodaß die Nukleophilie des Anions [26] sich entsprechend reduziert. Die starke Änderung von $\Delta H_{12}^{\neq}$ bei sehr kleinen Säurezugaben weist offenbar auf eine spezifische Solvatation des Anions in Trifluoressigsäure Acetonitril Gemischen hin. Bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration wird für die Aktivierungs-

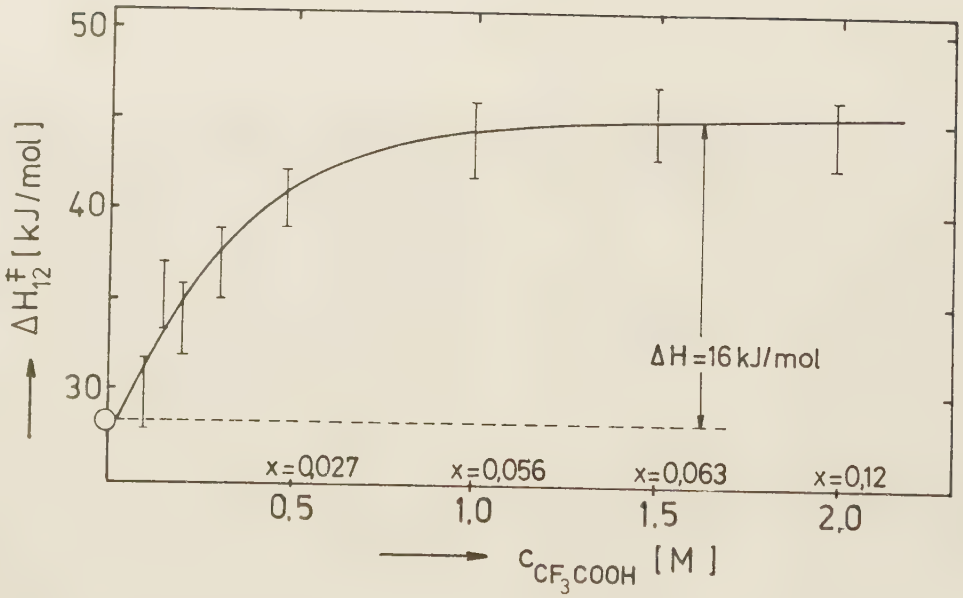


Abb. 22: Aktivierungsenthalpie für den Rekombinationsprozeß $H_{12}^{\neq}$ des Systems Trityltrifluoracetat in Acetonitril als Funktion der Trifluoressigsäurekonzentration.

enthalpie $\Delta H_{12}^{\neq}$ ein Plateauwert erhalten, der auf eine vollständige Solvatation der Anionen hinweist. Der starke Abfall in der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} bei Zugabe kleiner Säuremengen wird auch durch die Aktivierungsentropie begünstigt. Bei einer Säurekonzentration von 0,1M in Lösung erhält man eine Aktivierungsentropie $\Delta S_{12}^{\neq}$ von ca. -22 J/Kmol. Bemerkenswert ist der negative Zahlenwert für den Rekombinationsprozeß, wo Ladungen verschwinden. Normalerweise sollte man bei einem derartigen Vorgang einen positiven Wert erhalten, da die Solvatmoleküle im Übergangszustand weniger geordnet als im ionischen Grundzustand vorliegen. Eine Erklärung dafür wäre, daß strukturbrechende Prozesse für die in Acetonitril gelösten Trifluoressigsäuremoleküle mit einbezogen werden müssen. Die Verminderung der Wechselwirkungen der Säuremoleküle mit dem Anion führt zur verstärkten Säureassoziation. Dies würde bedeuten, daß, wie die negative Aktivierungsentropie zeigt, die Trifluoressigsäuremoleküle untereinander strukturiertere Aggregate bilden als mit den Anionen. Die Trityl- und Trifluoracetationen zeigen also bezüglich der Trifluoressigsäure in Acetonitril strukturbrechende Effekte [27]. Bei Erhöhung der Säurekonzentration bis ca. 0,5M nimmt die Aktivierungsentropie zu. Dies bedeutet, daß sich $\Delta S_{12}^{\neq}$ in Richtung positiver Aktivierungsentropien bewegt, sich also an das übliche Verhalten in Einkomponentensystemen annähert. Die drastische Verminderung der Bildungsgeschwindigkeitskonstante im Bereich von

0,1 bis 0,5M Trifluoressigsäure ist also auf eine Vergrößerung der Aktivierungsenthalpie zurückzuführen. Dieser Effekt wird jedoch teilweise durch den Anstieg in der Aktivierungsentropie kompensiert.

Mathematisch läßt sich $\Delta H_{12}^{\neq}$ als Funktion der in Lösung vorhandenen Säurekonzentration wie folgt darstellen:

$$\Delta H_{12}^{\neq} = \Delta H_{Plateau}^{\neq} \left(1 - e^{-k\,[HTFA]}\right) + \Delta H_{o}^{\neq} \qquad (IV.1.)$$

Energetisch entspricht der Unterschied zwischen säurefreier Lösung und Plateauwert (16 kJ/mol, Abb. 22) der Wechselwirkung der Trifluoressigsäureanionen mit der Säure. Der Plateauwert von $\Delta H_{12}^{\neq}$ kann durch eine koordinative Sättigung der Anionen mit der in Lösung vorhandenen Trifluoressigsäure erklärt werden. Der geringe Abfall der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} bei hohen Säurekonzentrationen (1 bis 4M) dürfte dann auf eine Verminderung der Aktivierungsentropie $\Delta S_{12}^{\neq}$ zurückzuführen sein.

Diese Ergebnisse bezüglich der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante des Tritylions mit den Trifluoracetationen können mit den pulsradiolytischen Studien von Dorfmann [28] verglichen werden. Als Lösungsmittel wurde in diesem Fall Dichloräthan verwendet und als Anion Cl^-. Dort beobachtet man nahezu diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstanten. Dies stimmt mit den eigenen Untersu-

chungen überein, da die Nukleophilie des Halogenidions größer ist als die des Trifluoracetatanions. Zusätzlich kann das 1,2-Dichloräthan Anionen nicht derartig effizient solvatisieren wie die aciden Protonen der Trifluoressigsäure. So sind diese von Dorfmann gefundenen hohen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten nach den eigenen Messungen durchaus plausibel.

Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} wird von geringen Säuremengen nur wenig beeinflußt (Abb. 3). Erst oberhalb von 0,5M Säure tritt eine beträchtliche Zunahme von k_{21} auf. Dies weist darauf hin, daß das in Lösung vorhandene Ionogen nicht spezifisch sondern statistisch solvatisiert wird. Der Dissoziationsprozeß, der offenbar durch Wasserstoffbrücken begünstigt wird, besitzt in reinem Acetonitril eine Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}_{21}$ von etwa 52 kJ/mol, die bei Säurezugabe abnimmt und z. B. bei 4,3M Trifluoressigsäure 36 kJ/mol beträgt.

Ein nukleophiler Angriff der Säure oder des Anions nach Art einer SN2 Reaktion konnte durch Experimente mit nackten Anionen, die mit Kaliumtrifluoracetat und dem Kryptanten [222] erzeugt wurden [29], ausgeschlossen werden. Es wurde keine Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} von der Konzentration der freien Anionen gefunden.

Die Untersuchungen zeigten auch, daß bei einem gegebenen Konzentrationsverhältnis zwischen Acetonitril und Trifluoressigsäure die Geschwindigkeits-

konstanten nicht signifikant von den Ionogenkonzentrationen abhängen. Auch dies weist auf eine statistische Solvatation des Ionogens hin.

Wie aus den Messungen hervorgeht, kann also die Ionenbildung aus dem Ionogen in saurem Medium auf zwei Solvatationseffekte zurückgeführt werden. Eine spezifische Solvatation der Anionen (Abb. 23) durch die Säure bewirkt eine starke Abnahme ihrer Nukleophilie, sodaß eine drastische Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} resultiert. Der nur noch langsame Rückgang von k_{12} bei hohen Säurekonzentrationen kann durch einen Milieueffekt erklärt werden. Dagegen wird das Ionogen im sauren Medium statistisch solvatisiert (Abb. 23), wobei die Dissoziation durch den Einfluß von Wasserstoffbrücken begünstigt wird. Die Ionenbildung aus Ionogenen bei Säurezugabe ist also durch die Addition von zwei Effekten bedingt, nämlich der Verminderung der Ionenrekombinationsgeschwindigkeit und der Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit.

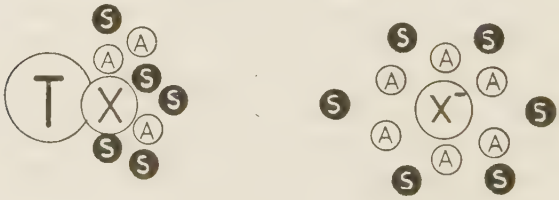


Abb. 23: Statistische Solvatation des Ionogens TX und spezifische Solvatation des Anions X^- durch Säuremoleküle A im Lösungsmittel S [30]

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Acetonitril beobachtet man in Methylenchlorid bereits bei sehr kleinen Säuremengen (unter 0,2M Trifluoressigsäure) eine starke Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} (Abb. 11). Es ist deshalb zu erwarten, daß hier stärkere Wechselwirkungen zwischen der Säure und dem Ionogen als in Acetonitril bestehen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß Dichlormethan ein acideres Lösungsmittel als Acetonitril darstellt und somit auch weniger stark mit der Trifluoressigsäure wechselwirkt. Demzufolge wirken sich die geringen Donoreigenschaften des am Ionogen gebundenen Anions in Methylenchlorid stärker als in Acetonitril aus. Für die Dissoziation des Ionogens im Gemisch von Methylenchlorid und Trifluoressigsäure muß daher ein zusätzlicher Mechanismus formuliert werden:

$$T(TFA) + HTFA \overset{K}{\rightleftharpoons} T(TFA)\cdots HTFA \underset{k_{12}}{\overset{k_{21}}{\rightleftharpoons}} T^{+} + TFA^{-}\cdots HTFA \qquad (IV.2.)$$

Die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante k_{21} für den Dissoziationsprozeß setzt sich dann näherungsweise aus den Komponenten des Ionogens in reinem Lösungsmittel CH_2Cl_2 (k^o_{21}) und des mit der Säure assoziierten Komplexes $T(TFA)\cdots HTFA$ (k^a_{21}) zusammen:

$$k_{21} = k^o_{21}\ (1 - x) + k^a_{21}\ x \qquad (IV.3.)$$

x: Molenbruch des Assoziats $T(TFA)\cdots HTFA$

Das Assoziationsgleichgewicht K (Gleichung IV.2.) stellt sich schnell gegenüber der Ionogendissoziation ein. Ist die Gleichgewichtskonstante K für die Bildung von T(TFA)....HTFA groß, so ist der Molenbruch x nahezu proportional zur Säurekonzentration. Da die Dissoziation durch Säureassoziation beschleunigt wird, gilt $k_{21}^{a} > k_{21}^{o}$. Dies bedeutet, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} annähernd linear mit der Konzentration der Trifluoressigsäure zunimmt. Wie Abb. 11 zeigt, wird dieser Zusammenhang experimentell beobachtet.

Bei der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$ für den Dissoziationsprozeß (Tab. 2) ist erwartungsgemäß eine abnehmende Tendenz zu erkennen. Die negativen Aktivierungsentropien $\Delta S_{21}^{\neq}$ weisen darauf hin, daß der Übergangskomplex bei der Dissoziation wegen Ladungstrennung gegenüber dem Ausgangszustand geordneter vorliegt. Die Werte liegen um ca. 20 J/Kmol höher als in Acetonitril. Der höhere Wert von $\Delta S_{21}^{\neq}$ in Methylenchlorid läßt darauf schließen, daß der Übergangszustand in Lösungen von CH_2Cl_2/CF_3COOH offenbar weniger ionisch als in CH_3CN/CF_3COOH ist.

Ähnlich wie in Acetonitril nimmt die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} in Methylenchlorid bei geringen Säurezugaben (0,2M) bis zu einem Sättigungswert ab. Dieser Effekt ist allerdings in Dichlormethan noch stärker ausgeprägt als in Acetonitril. Empirisch wurde zwischen k_{12} und der Trifluoressigsäurekonzentration die Beziehung $k_{12} \sim 1/[HTFA]$ gefunden. Dieses Ergebnis weist wieder auf eine spezifische Solvatation der Anionen durch die Säure hin.

Bei den niedrigen Säurekonzentrationen in Methylenchlorid könnte die Bildung höherer Anionen-Säure-Aggregate vernachlässigbar sein. Es soll somit versucht werden ähnlich wie beim Dissoziationsprozeß die Rekombination zu beschreiben. Die Bildung des Ionogens kann nach diesem Modell gemäß einer Parallelreaktion von Tritylionen mit unsolvatisierten Anionen oder mit 1:1 Assoziaten ($TFA^-\cdots HTFA$) erfolgen. Das solvatisierte Anion besitzt eine verminderte Nukleophilie. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{12} sollte sich also in Analogie zu Gleichung IV.3. folgendermaßen darstellen lassen:

$$k_{12} = k_{12}^{o} (1 - x_H) + k_{12}^{a} x_H \qquad (IV.4.)$$

Mit x_H wird der Molenbruch des mit der Säure koordinierten Anions bezeichnet, k_{12}^{o} ist die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante in reinem Dichlormethan, k_{12}^{a} ist die für das Assoziat $TFA^-\cdots HTFA$. Der Molenbruch ist abhängig von der Säurekonzentration und damit auch vom Anionensolvatationsgleichgewicht K:

$$K = \frac{[TFA^-\cdots HTFA]}{[TFA^-]\cdot[HTFA]} \qquad (IV.5.)$$

Zur Simulation von k_{12} als Funktion der Säurekonzentration nach Gleichung IV.4. müssen die Werte für k_{12}^{o} und k_{12}^{a} aus den experimentellen Daten abgeschätzt werden. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante in reinem Methylenchlorid k_{12}^{o} (bei 273 K ca. $4\cdot10^5 M^{-1}s^{-1}$) erhält man über die ermittelte

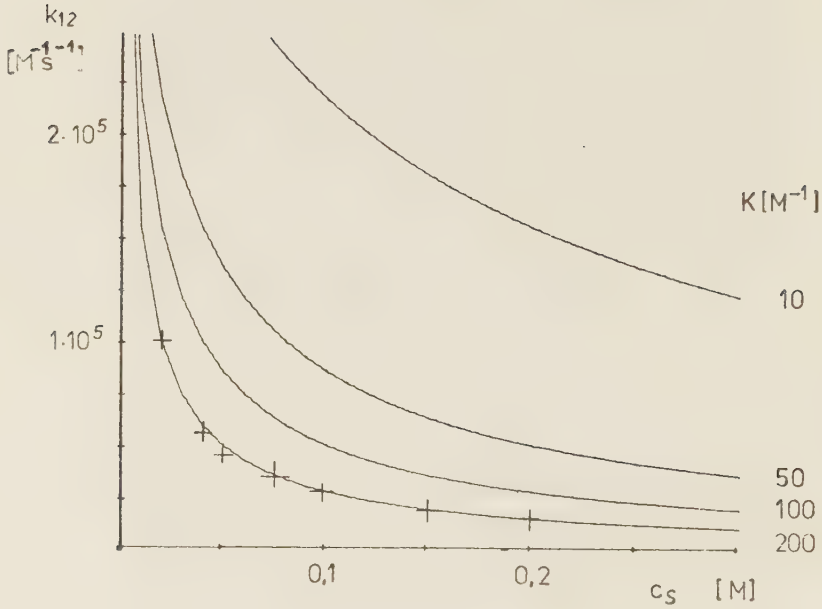


Abb. 24: Simulation der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} als Funktion der Säurekonzentration c_S gemäß Gleichung IV.4. für unterschiedliche Anionensolvatationsgleichgewichte K; $k_{12}^{o} = 4 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$
$k_{12}^{a} = 1000 M^{-1} s^{-1}$
+ Verlauf einer Hyperbel

Gleichgewichtskonstante und die extrapolierte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21}. Für k_{12}^{a} wird versuchsweise der Wert bei der höchsten untersuchten Säurekonzentration verwendet. Der Molenbruch x_H läßt sich bei vorgegebener Assoziationsgleichgewichtskonstante K und bei konstanter Ionogenkonzentration (0,2M) als Funktion der Säurekonzentration bestimmen. Auf diese Weise erhält man für verschiedene Assoziationsgleichgewichte K und Werte für k_{12}^{a} die in Abb. 24 dargestellten Kurven. Wie die Auftragung (Abb. 24) zeigt, liegen bei $K = 200 M^{-1}$ und $k_{12}^{a} = 1000 M^{-1}s^{-1}$ die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{12} (Tab. 2) annähernd auf der simulierten Kurve. Innerhalb der gemessenen Säurekonzentration ist auch eine gute Übereinstimmung mit der eingezeichneten Hyperbel festzustellen, d. h. man erhält den experimentell gefundenen Zusammenhang $k_{12} \sim 1/[HTFA]$.

Wie in Acetonitril kann also auch in Dichlormethan die Bildung von Ionen aus dem Tritylester bei Säurezugabe auf eine starke Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} und auf eine gleichzeitige Abnahme der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} zurückgeführt werden. Allerdings sind hier im Gegensatz zum Acetonitrilsystem die Ionogen-Säure-Wechselwirkungen stärker ausgeprägt, was durch die höhere Acidität des Methylenchlorids erklärt werden kann. Daher wird bereits bei sehr niedrigen Säurekonzentrationen (<0,2M) ein Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} und eine starke Verminderung der Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{12} beobachtet.

Das Verhalten des Ionogens bei höheren Säurekonzentrationen wurde an Lösungen von 4-Nitrotrityltrifluoracetat in Acetonitril studiert. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten sind bei der jeweiligen Säurekonzentration vergleichbar mit denen des unsubstituierten Esters. Dies ist plausibel, da die Solvatation der Anionen von einer Substitution am Tritylsystem nicht beeinflußt wird.

Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten dagegen liegen erwartungsgemäß niedriger als beim unsubstituierten Ionogen (Tab. 1, 4). Bis ca. 3,4M Trifluoressigsäure in Lösung nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_{21} nur wenig zu (von 0,6 s^{-1} bis 7,4 s^{-1}) Bei einer weiteren Erhöhung der Säurekonzentration ist dann ein starker Anstieg von k_{21} zu beobachten (Abb. 14). Es kann wie bei der unsubstituierten Verbindung eine statistische Solvatation des Ionogens durch die Trifluoressigsäure angenommen werden, worauf auch der Effekt hinweist, daß k_{21} nur unwesentlich von der Ionogenkonzentration beeinflußt wird (Abb. 15).

Im Bereich relativ kleiner Säurekonzentrationen (bis ca. 3M), in dem die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante nur wenig ansteigt, nimmt die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$ stark ab (von ca. 60 kJ/mol auf 49 kJ/mol). Der nur geringe Anstieg von k_{21} resultiert daraus, daß parallel zum Rückgang von $\Delta H_{21}^{\neq}$ die Aktivierungsentropie $\Delta S_{21}^{\neq}$ negativer wird (Tab. 4). Bezüglich der Geschwindigkeitskonstante k_{21} wird also der Effekt in der Aktivierungsenthalpie von der Aktivierungsentropie teilweise kompensiert. Zur Er-

klärung dieses Ergebnisses muß bedacht werden, daß im Gegensatz zum unsubstituierten Tritylkation eine geringere Ladungsdelokalisierung stattfindet. Die Ladungsdichte (positive Ladung) am trivalenten zentralen Kohlenstoffatom ist auf Grund der Nitrogruppe größer als bei gut stabilisierten Tritylionen [21] . Deshalb ist relativ zum Ionogen im Übergangszustand eine stärkere Orientierung der Säuresolvatmoleküle zu erwarten. Diese Komplexe sollten strukturierter vorliegen als die Säureassoziate. Nimmt die Anzahl der mit dem Ionogen wechselwirkenden Säuremoleküle zu, muß demnach die Aktivierungsentropie $\Delta S_{21}^{\neq}$ in die negative Richtung gehen und gleichzeitig eine Abnahme der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$ erfolgen.

Ab einer Säurekonzentration von 3,4M steigt die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} plötzlich stark an. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$ nimmt mit immer höherer Säurezugabe ab. Der Knickpunkt von k_{21} (Abb. 14) bei ca. 3,4M Trifluoressigsäure ist durch eine starke Zunahme der Aktivierungsentropie (von ca. -60 J/Kmol auf -46 J/Kmol) zu verstehen. Der Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} bei hohen Säurekonzentrationen ergibt sich also aus einer Verminderung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$, wobei der Effekt durch die bei ca. 3,4M Säure zunehmende Aktivierungsentropie $\Delta S_{21}^{\neq}$ verstärkt wird. Eine Erklärung dafür ist, daß hier offenbar der Übergangszustand bezüglich der ersten Koordinationshülle mit Säuremolekülen gesättigt ist, sodaß bei weiterer **Solvatation** eine im Vergleich zu den Säure-

assoziaten geringere Strukturierung des solvatisierten Übergangskomplexes resultiert. Dadurch ergeben sich strukturbrechende Effekte auf die Säureaggregate, was sich in einer Zunahme der Aktivierungsentropie äußert. Der Rückgang von $\Delta H_{21}^{\neq}$ kann auch hier auf einen Milieueinfluß zurückgeführt werden.

Der Verlauf der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante bei Säurezugabe wird also sowohl durch die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{21}^{\neq}$ als auch durch die Aktivierungsentropie $\Delta S_{21}^{\neq}$ bestimmt. Der anfänglich geringe Anstieg von k_{21} ergibt sich aus einer teilweisen Kompensation von $\Delta H_{21}^{\neq}$ und $\Delta S_{21}^{\neq}$. Der gegenteilige Effekt tritt bei hohen Säurekonzentrationen auf. Hier bewirkt $\Delta H_{21}^{\neq}$ und $\Delta S_{21}^{\neq}$ eine starke Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante.

Aus ^{19}F-NMR-Untersuchungen (Abb. 21) geht hervor, daß im System von Ionogen (Trifluormethyltrityltrifluoracetat) in reiner Trifluoressigsäure Wechselwirkungen zwischen den Tritylkationen untereinander stattfinden ($T^{+}\cdots T^{+}$), wenn die Konzentration an Tritylester entsprechend hoch ist. Bei kleinen Ionogenkonzentrationen liegt nur das freie Carbeniumion vor, d. h. die Bildung von $T^{+}\cdots T^{+}$ hängt empfindlich von der Konzentration von T^{+} ab. In reiner Säure sind diese Kationen-Kationen-Assoziate, die zwei positive Ladungen tragen, kinetisch erstaunlich stabil. Für den Dissoziationsprozeß einer $T^{+}\cdots T^{+}$ Spezies nach Gleichung III.5.1. wurde bei 273 K eine Geschwindigkeitskonstante k_{21} von 90 s^{-1} gefunden. Die Aktivierungsenthalpie beträgt nur ca. 33 kJ/mol. Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie von -86 J/Kmol

könnte auf eine gegenüber dem Ausgangszustand stärkere Ladungslokalisierung im Übergangszustand hinweisen, sodaß dadurch eine ausgeprägtere Orientierung der Solvatmoleküle erfolgt. Die Ladung der $T^{+}\cdots T^{+}$ Dimeren sollte daher durch eine Wechselwirkung mit den Trifluoracetatanionen und der Trifluoressigsäure teilweise kompensiert werden. Es könnten somit Kontaktionenpaare zwischen $T^{+}\cdots T^{+}$ und TFA^{-} vorliegen. Es liegt deshalb nahe, daß die Stabilisierung der $T^{+}\cdots T^{+}$ Assoziate hauptsächlich durch das Anion und durch die Säure erfolgt. Es sind zwei Modelle denkbar, nämlich die Bildung eines π- oder σ-Komplexes zwischen den Carbeniumionen. Dies bedeutet, daß entweder eine planare Stapelwechselwirkung der Tritylsysteme vorliegt (π-Komplex) oder die Dimerisierung von T^{+} analog einer Parasubstitution am Phenylring erfolgt (σ-Komplex). Der Austausch zwischen der Umgebung des Dimeren $T^{+}\cdots T^{+}$ und der Säure geschieht so rasch, daß im ^{19}F-NMR-Spektrum die Säure und das Anion ein scharfes Signal liefern (Abb. 21). Dies ist über eine Protonenübertragung durch die in der Solvathülle angeordneten Trifluoressigsäuremoleküle möglich.

Für die Bildung von Ionen aus Ionogenen spielen, wie am Beispiel des Trityltrifluoracetats gezeigt wurde, die Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle. Für die untersuchten Systeme ist in Abb. 25 deshalb die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} (bei 273 K) gegen die Gutmannsche Akzeptorzahl aufgetragen. Der k_{21} Wert für Trifluoressigsäure wurde durch Extrapolation erhalten. Erwartungsgemäß nimmt die Dissoziationsgeschwindigkeitskon-

stante mit den Akzeptoreigenschaften des Solvens zu. Für reine Trifluoressigsäure wurde der größte Wert der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} gefunden, denn das Proton der Säure ist der stärkste bekannte Akzeptor. Der starke Anstieg der Geschwindigkeitskonstante k_{21} von Acetonitril nach Methylenchlorid weist auf die Grenze der Anwendbarkeit der Gutmannschen Akzeptorzahlen hin. Methylenchlorid bildet auf Grund der aziden Protonen spezifische Wasserstoffbrückenbindungen, was zu einer Beschleunigung des Dissoziationsprozesses führt. Dieser Effekt wird offenbar in der Akzeptorskala zu gering gewichtet.

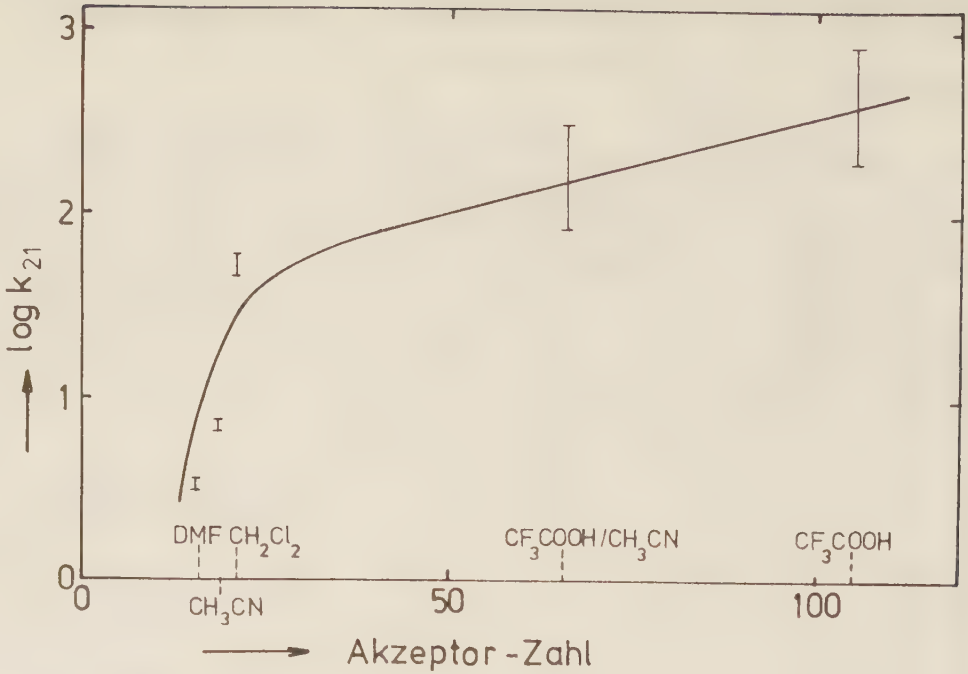


Abb. 25: Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} von Trityltrifluoracetat bei 273 K als Funktion der Gutmannschen Akzeptorzahl; für CF_3COOH/CH_3CN wurde die Akzeptorzahl durch Mittelung über die Einzelkomponenten erhalten [31]

V. Experimenteller Teil

V.1. NMR-Spektroskopische Messungen

Die NMR-Messungen wurden mit einem Jeol-PS-100 NMR-Spektrometer durchgeführt. Bei niedriger Säurekonzentration in der Probelösung war für die ^{19}F-Spektren die Puls-Fourier-Transformmethode zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses notwendig [32]. Die Signalstabilisierung wurde mit internem ^{2}D-Lock erreicht, wobei das Singulett des Trideuteroacetonitrils bzw. des Dideuteromethylenchlorids als interner Standard verwendet wurde. Bei Messungen in reiner Trifluoressigsäure genügten CW-Spektren im Field-Sweep-Verfahren. Eine Stabilisierung wurde dabei durch einen internen Homolock erreicht. Als Standard wurde hier Dibromtetrafluoräthan eingesetzt.

Für die Puls-Fourier-Methode stand der PFT-100-Zusatz von Jeol zu Verfügung. Bei den ^{19}F-Kernresonanzmessungen betrug die Länge des 90° Pulses ca. 28 s. Der dreifache T1 Wert wurde als Repetitionszeit verwendet, nämlich etwa 30 Sekunden.

Die Fouriertransformation [33] des FID führte der 1080 Nicolet Prozessrechner (12K) durch, wobei die digitale Sweepbreite 8K Datenpunkte betrug. Zur Speicherung auf Diskette und zur Ermittlung der kinetischen Parameter durch Simulierung der Linienform wurde das transformierte Spektrum in den Rechner CBM 8032 der Firma Commodore übertragen. Dazu werden am einfachsten die Spannungssignale am Analogausgang des Nicolet Rechners über einen Analog-Digital-Wandler in digitale Daten umgesetzt. Wie Abb. 26 zeigt, können dadurch auch CW-Spektren in den CBM-

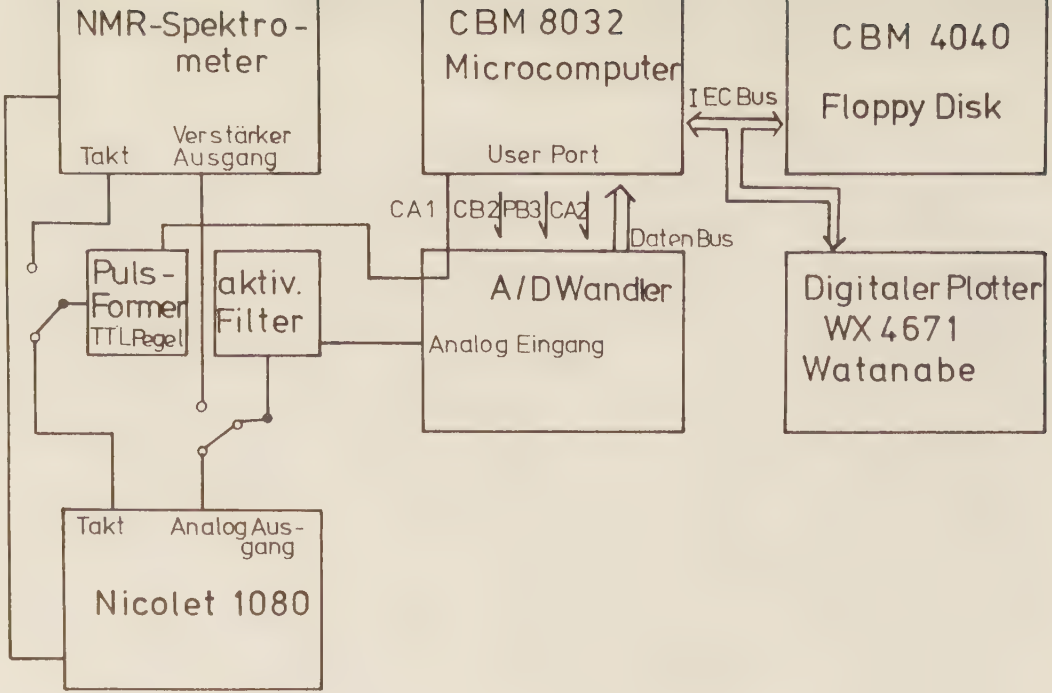


Abb. 26: On-line Meßwerterfassungssystem für die NMR-Spektroskopie

Rechner transferiert werden, wenn der Wandler mit dem Ausgang des NMR-Schreibers verbunden wird. Zur Rauschunterdrückung wurde ein aktiver Filter dazwischengeschaltet. Je nach Betrieb taktet der Nicolet-Rechner oder der NMR-Schreiber den CBM-Rechner, der dann den AD-Wandler steuert.

V.2. On-line Meßwerterfassungssystem für die NMR-Spektroskopie

Für die Übertragung der analogen Meßdaten in den CBM-Rechner war ein Analog-Digital-Wandler mit einer Genauigkeit von 12 Bit erforderlich. Ein besonders für Computerbetrieb geeigneter AD-Umsetzer ist der AD574A Baustein der Firma Analog Devices [34] mit Tristate-Ausgängen, die eine wahlweise 8 Bit oder 12 Bit Übertragung gestatten. Der Wandler arbeitet nach dem Prinzip der sukzessiven Annäherung [35] . Die Zeit für eine Umsetzung mit einer 12 Bit Genauigkeit beträgt maximal 25μs. Während dieser Zeit liegt der Status Ausgang, der mit dem Sample-and-Hold-Eingang verbunden ist auf logisch "1", sodaß sich die Halteschaltung AD583 im "Hold" Zustand befindet. Damit wird sichergestellt, daß sich der Spannungswert am Analogeingang des AD-Converters während des Wandelzyklus nicht ändert. Die Meßbereichsgrenzen lassen sich durch ein Potentiometer am Operationsverstärker LF356 exakt einstellen.

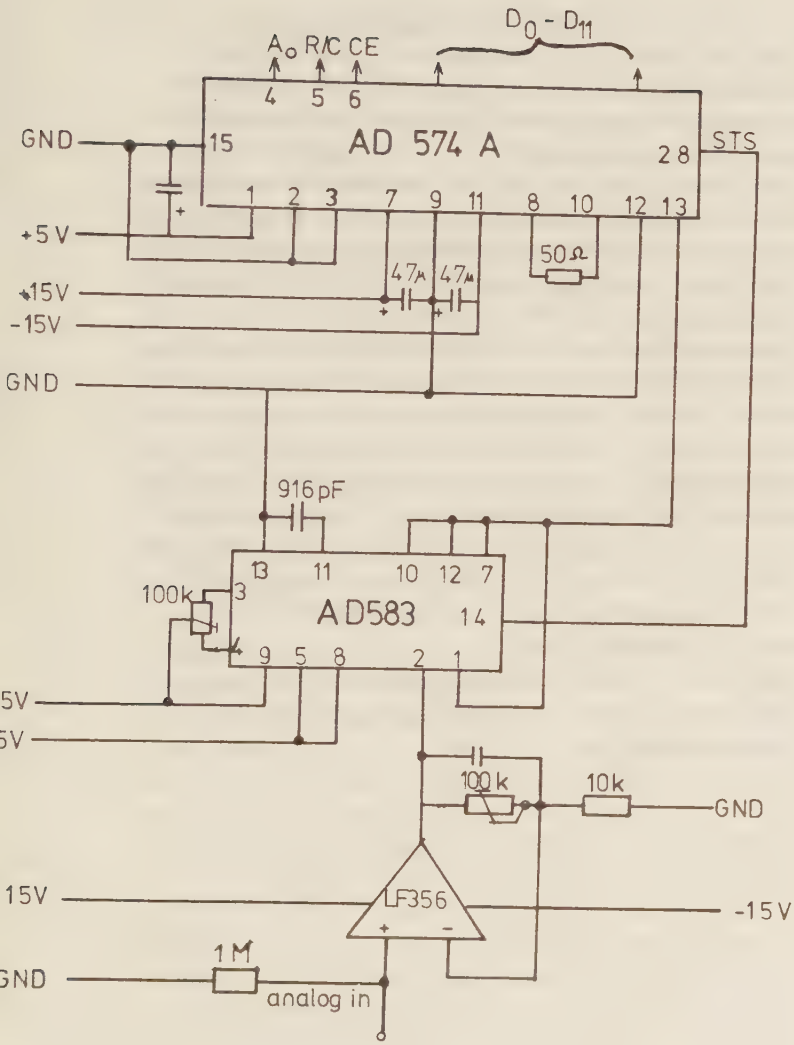


Abb. 27: AD-Wandler mit Sample-and-Hold

Für den Anschluß des Analog-Digital-Wandlers wird der User Port des Commodore Rechners verwendet. Dabei handelt es sich um eine bidirektionale 8 Bit Schnittstelle, die mit dem VIA 6522 realisiert worden ist. Die 12 Bit breiten Datenworte des AD-Wandlers müssen deshalb in zwei Portionen in den Rechner übernommen werden. Dies sowie die Initialisierung der Analog-Digital-Wandlung wird von drei Steuerleitungen geregelt, wofür sich die User Port Ausgänge CB2, PB3 und CA2 eignen. Eine Eingangssteuerleitung CA1, die einen Interupt auslösen kann, ist direkt mit einem externen Taktgeber verbunden. Da der AD574A Baustein bereits mit gepufferten Tristate Ausgängen ausgestattet ist, wird durch entsprechende Steuerung der Ausgangskontrollogik des Wandlers ein byteserieller (8 + 4 Bit) Datenverkehr ermöglicht. Die Codierung der Kontrollogik geschieht über die Eingänge CE, R/C und A_0, die ,wie bereits erwähnt ,jeweils mit den User Port Leitungen CA2, CB2 und PB3 verbunden sind.

Durch das im Anhang dargestellte Maschinenprogramm kann eine minimale Übertragungsrate von 8 kHz erreicht werden.

V.3. Drucksprungmeßmethode

Leitfähigkeitsdetektion wird wegen der sehr großen Empfindlichkeit häufig bei Drucksprungmessungen angewandt. Nach dieser Indikationsmethode arbeitet die verwendete Apparatur. Sie ist nach dem Prinzip von Strehlow [8] gebaut, wobei der Drucksprung durch Bersten einer Metallmembran erzeugt wird. Um den physikalischen Effekt zu eliminieren, der auf die Kompressibilität des Lösungsmittels zurückzuführen ist, wird in eine Wheatston'sche Brückenschaltung als Vergleichswiderstand eine Elektrolytlösung ohne Relaxationseffekt eingesetzt.

Die Leitfähigkeitszellen der Drucksprungapparatur bestehen aus Glastöpfchen mit darin eingeschmolzenen Platinelektroden. Diese Glaszellen sind in den Autoklaven eingeklebt und von der Rückseite mit Kunststoff ausgegossen. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Glas und Kunststoff sollten jedoch Messungen in einem Temperaturbereich von über 30°C vermieden werden. Für tiefe Temperaturen wurde daher eine zusätzliche Drucksprungapparatur gebaut, bei der die Zelle sowie das Gewinde für die Verschlußschraube aus nur einem Material besteht. Wegen der chemischen Resistenz und der hervorragenden mechanischen Eigenschaften wurde Hostaflon C verwendet. Die Elektroden bestehen aus Platindrähten. Die dazu nötigen Bohrungen an der Zelle werden von der Unterseite mit konischen Teflonstopfen, die mit Schrauben eingepreßt werden, abgedichtet. Der ganze Hostaflon C Zylinder mit Leitfähigkeitszelle und Verschlußgewinde ist in den

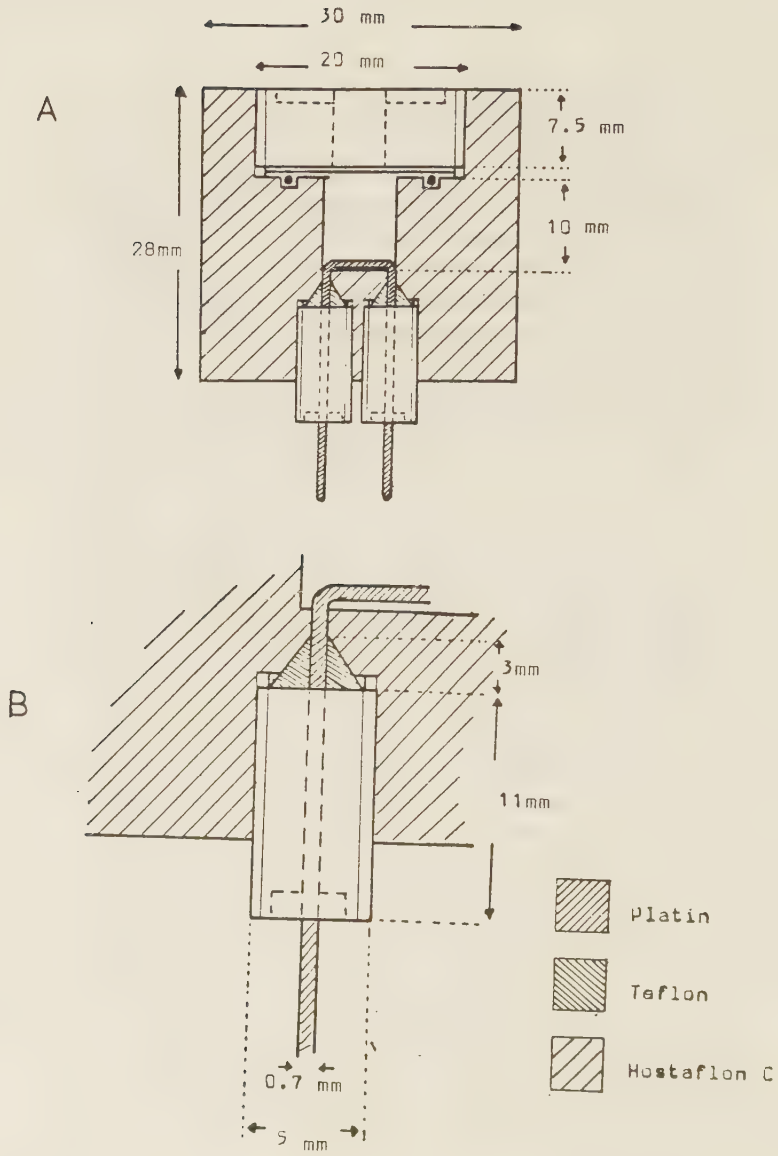


Abb. 28: Leitfähigkeitszelle der Drucksprungapparatur (A) und Befestigung der Platinelektroden (B)

Thermostatiermantel eingeklebt. Bei Messungen mit hohen Trifluoressigsäurekonzentrationen wurde jedoch an der Kunststoffzelle Rißbildung beobachtet. Deshalb wurden nur Proben mit niedrigen Säurekonzentrationen in der Hostaflon C Zelle vermessen, bei großen Säuremengen wurde die Glaszelle verwendet.

Die gesamte Meßanordnung ist in Abb. 29 zu sehen. Der Sender (S) (Abb. 29) arbeitet bei 100 kHz. Ein Oszillatorbaustein erzeugt die Schwingungen, wobei Oberwellen durch Siebglieder ausgefiltert werden. Die bei einem Drucksprung abklingende Sinusspannung am Ausgang der Zellen (Z) wird nach dem Verstärken (V) (Abb. 29) gleichgerichtet. Zur möglichst verzerrungsfreien Wiedergabe der Relaxationsspektren wurde ein Präzisions-Vollweg-Gleichrichter (Abb. 30) mit geerdetem Ausgang eingebaut.

Für die Meßwerterfassung im on line Betrieb ist ein schneller Analog-Digital-Wandler nötig, wobei für die Aufzeichnung von Relaxationsspektren eine 8 Bit Genauigkeit genügt. Die Übertragungsrate der einzelnen Datenpunkte sollte variabel sein. Zu diesem Zweck wurde der Transientenrecorder TR 33 der Firma Haag eingesetzt, der eine minimale Übertragungsrate von 0,5 s pro Datenpunkt erlaubt. Die Speicherkapazität beträgt 4000 byte.

Der durch Platzen einer Metallmembran erfolgte Drucksprung löst über einen piezoelektrischen Kristall die Triggerung der AD-Wandlung aus. Danach erscheint die Relaxationskurve am Bildschirm eines Oszillographen, der mit dem Analogausgang des

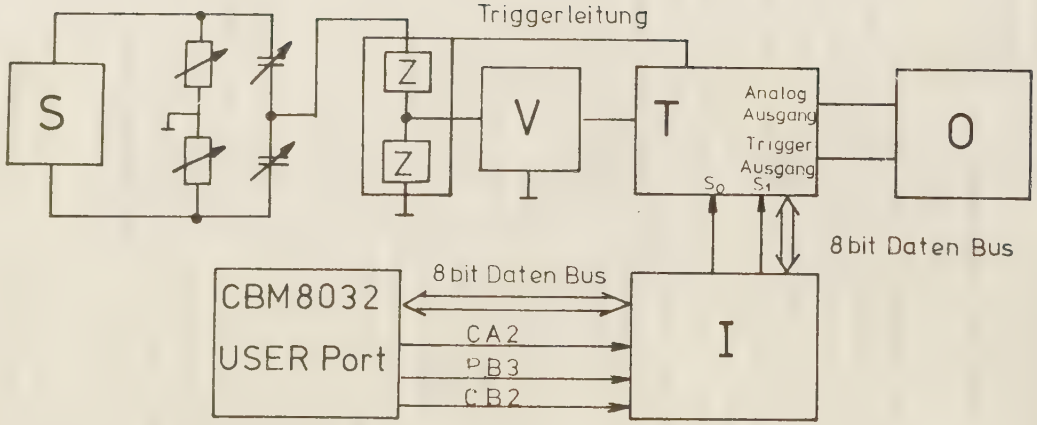
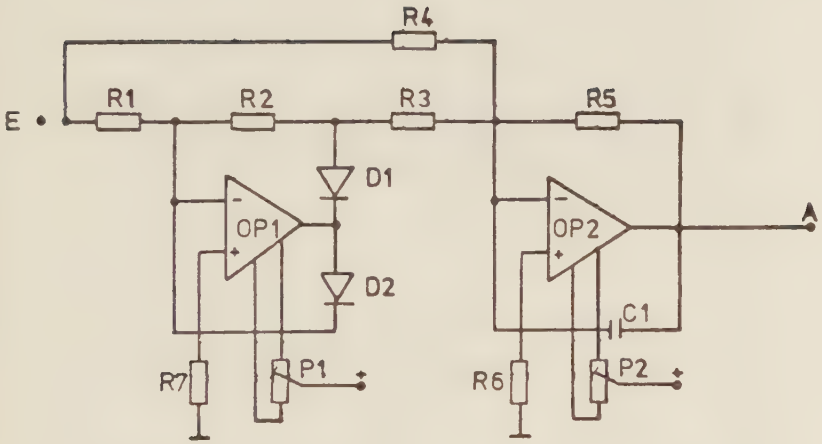


Abb. 24: Rucksprungmeßanordnung mit On-Line Datenerfassung



R1 = 10k R2 = 10k R3 = 10k R4 = 20k
R5 = 20k R6 = 10k R7 = 10k
D1 = 1N4148 D2 = 1N4148 C1 = 10 nF
P1 = P2 = 10k OP1 = OP2 = LF356N

Abb. 30: Präzisions-Vollweg-Gleichrichter mit geerdetem Ausgang

Transientenrecorders verbunden ist.

Zum Datentransfer zwischen Kleinrechner (CBM 8032) und dem TR 33 wurde ein Interface gebaut, das im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird. Die Software für die Interfacesteuerung und für die Ermittlung der Relaxationszeiten ist im Anhang erläutert. Zur schnellen Verarbeitung des Integervariablenfeldes wurden Unterprogramme im Interpretercode geschrieben.

V.4. Interface zum Datentransfer zwischen Transientenrecorder (TR 33, Haag) und Kleinrechner CBM 8032 [36]

Zur Synchronisation des Datenverkehrs zwischen Transientenspeicher und dem Commodore Rechner 8032 wurde ein Interface mit der dazugehörigen Software (Anhang) erstellt. Wie bei dem beschriebenen Analog-Digital-Wandler ist der Interfaceanschluß buskompatibel zur 8 Bit breiten User Port Schnittstelle, wodurch ein byteweiser paralleler Datenverkehr möglich ist.

Die Betriebsart, wie Datenrichtung oder AD-Wandlung wird vom Rechner aus festgelegt. Dies geschieht über die Ansteuerung der Modenkontrolleitungen S0 und S1, die über entsprechende Tristategatter mit der Ausgangsleitung PB3 verbunden sind. Liegt S1 oder S0 auf logisch "1" oder "0", so ist der Modus AD-Wandlung blockiert. Deshalb werden bei Aufnahme von externen Analogsignalen die Gatter durch die CA2 Ausgangsleitung des Rechners auf "high impedance" ge-

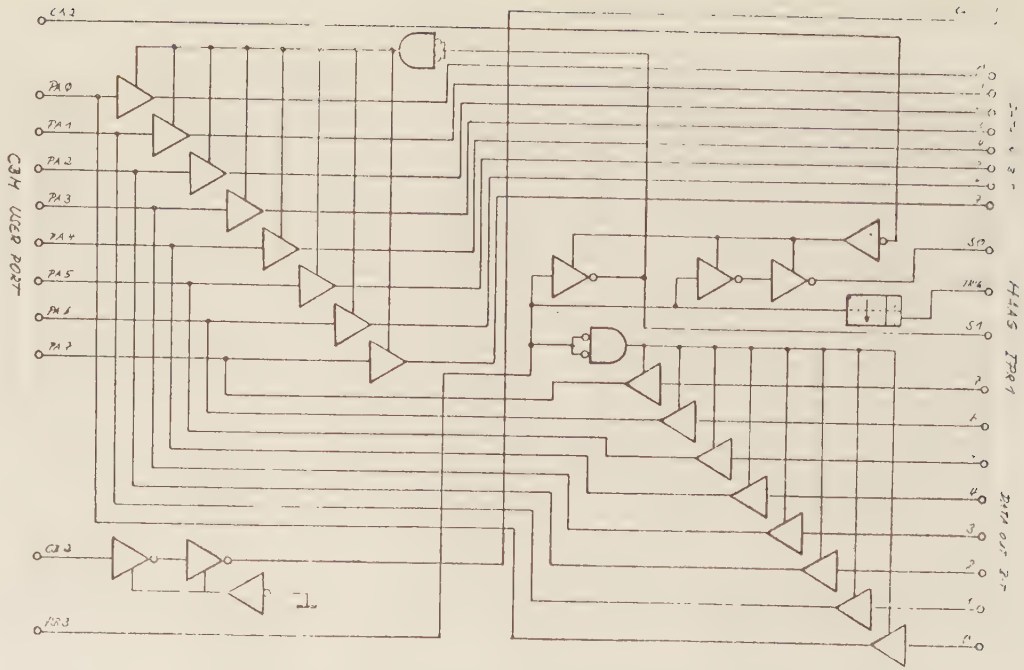


Abb. 31: Interface zur Steuerung des Datentransfers zwischen CBM 8032 und dem Transientenrecorder TR 33

legt. Beim Transfer von Digitaldaten erfolgt die Triggerung des Transientenrecorders durch den Rechner über den mit "clock in" verbundenen CB2 Ausgang. Ein Handshake Verfahren ist wegen der schnellen Datenübernahme des Transientenspeichers nicht notwendig. Werden digitale Daten in den TR 33 geschrieben, muß nach Festlegung der Datenrichtung durch die Modenkontrolleitungen eine positive Flanke an dessen Triggereingang (trigg) erfolgen, um das Gerät für die Datenübernahme in Bereitschaft zu setzen. Diese weitere Funktion übernimmt der User Port Ausgang PB3, über den auch die Modeneinstellung erfolgt. Die zeitliche Verzögerung der Triggerung wird durch einen monostabilen Multivibrator erreicht, der bei Ansteuerung einen positiven Spannungsimpuls auslöst. Die ansteigende Flanke initialisiert die Bereitschaft zur Datenübernahme.

Für die gesamte Schaltung werden Bausteine mit TTL-Logik verwendet. Die Betriebsspannung von 5V werden am Recorderausgang des CBM-Rechners abgegriffen.

V.5. Herstellung der Lösungen für Drucksprung- und NMR-Messungen

Alle verwendeten Trityltrifluoracetate sind extrem hydrolyseempfindlich, sodaß es notwendig war sämtliche Arbeiten unter Argonatmosphäre durchzuführen. Sowohl für die Darstellung der Präparate als auch für die zu vermessenden Probelösungen wurden die eingesetzten Lösungsmittel mit Molekularsieben getrocknet. Das für die Messungen meist verwendete Lösungsmittel Acetonitril (Uvasol, Merck) wurde danach noch einer fraktionierten Destillation unterworfen, sodaß der Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titration weniger als 10^{-3}M betrug.

Beim Einsatz von Glasgeräten, wie NMR-Proberöhrchen oder der Drucksprungzelle, war es wichtig, die Feuchtigkeitsfilme auf den Oberflächen zu entfernen. Dies gelang mit einem Extraktionsverfahren, das in Abb. 32 für die Füllung der NMR-Röhrchen dargestellt ist. Im oberen Teil der Apparatur befinden sich Molekularsiebe. Das dazugegebene Lösungsmittel fließt von hier aus bereits vorgetrocknet in das NMR-Röhrchen, wobei die adsorbierten Wasserschichten extrahiert werden. Mit Argonüberdruck wird es wieder nach oben zu den Molekularsieben gedrückt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, sodaß nach Zugabe von kristallinem Trityltrifluoracetat die Hydrolyseprodukte geringer als 10^{-4}M vorliegen. Ganz analog verfährt man beim Füllen der Drucksprungapparaturen.

Grundsätzlich wird für die Meßlösungen frisch destillierte Trifluoressigsäure verwendet. Um hier eventuelle Wasserspuren zu entfernen, gibt man auf etwa 20 ml der stark hygroskopischen Trifluoressigsäure einen Tropfen Anhydrid dazu.

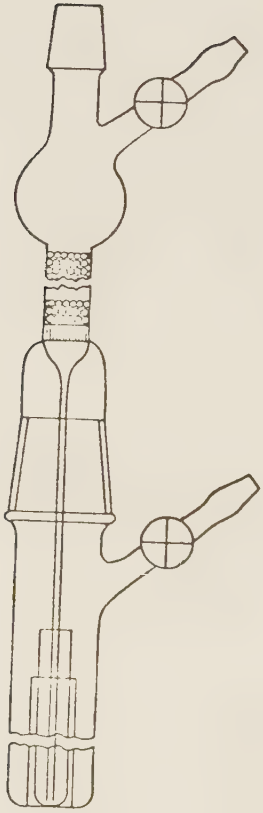


Abb. 32: Glasapparatur zur Entfernung von Wasserspuren aus Lösungsmitteln bei NMR-Messungen; oberhalb der Fritte befinden sich Molekularsiebe

V.6. Methoden zur Darstellung der Trityltrifluoracetate

Die Darstellung der verwendeten Tritylester kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Die meist angewandte Methode verläuft über die Veresterung der Tritylcarbinole [21] , wobei man dem tertiären Alkohol Trifluoressigsäure und dessen Anhydrid hinzufügt. Dieses Verfahren gelingt beim unsubstituierten und beim mononitrosubstituierten Triphenylcarbinol. Für die Herstellung des para-Trifluormethyl-Trityltrifluoracetats ist diese Methode ungünstig, da das betreffende Carbinol nur als harziges verunreinigtes Produkt isoliert werden konnte, sodaß eine Reinigung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war. Hier bietet sich eine Veresterung über das entsprechende Tritylchlorid an [37] , das leicht kristallisiert. Setzt man dieser Ausgangssubstanz Trifluoressigsäureanhydrid zu, entsteht das Trifluoracetylchlorid, das wegen des niedrigen Siedepunkts (-20°C unter Normaldruck) aus der Lösung entweicht. Dadurch wird das Gleichgewicht in Richtung Esterbildung verschoben. Eine vollständige Umsetzung ist erfolgt, wenn in der Lösung kein Chlorid mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann.

V.7. Darstellung der Tritylcarbinole und Tritylchloride

V.7.1. 4-Nitrotriphenylcarbinol [38,39]

Die Darstellung verläuft über eine Kondensationsreaktion von para-Nitrobenzaldehyd und Benzol zu para-Nitrotriphenylmethan und anschließende Oxidation.

Eine Mischung von 10 g para-Nitrobenzaldehyd (Merck), 50 ml Benzol und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure werden 20 Stunden lang in einem 1 l Rundkolben gerührt. Längeres Stehenlassen begünstigt die Bildung harziger Nebenprodukte. Mit einem Scheidetrichter trennt man die tief rotbraun gefärbte Benzollösung ab und wäscht mit wässriger Natriumbicarbonat- und Natriumbisulfitlösung und schließlich mit reinem Wasser. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein öliges Rohprodukt, das nach längerem Stehen kristallin erstarrt. Die bereits erwähnten harzigen Nebenprodukte bleiben beim Lösen in Äthanol als gelbe zähe Masse zurück. Das Filtrat wird abgezogen und man erhält eine gelblich weiße Rohsubstanz, die in Petroläther (Siedebereich 60 - 80°C) umkristallisiert wird. Die Ausbeute des para-Nitrotriphenylmethans liegt bei etwa 50 %, der Schmelzpunkt beträgt 93°C.

Die Oxidation zum Carbinol erfolgt durch ein Verfahren nach Montagne [40] , bei dem für die Umsetzung Chromsäure verwendet wird. Etwa 5 g para-Nitrotriphenylmethan wird in 70 ml Eisessig bei ca. 100°C gelöst und Chromsäure (5 g CrO_3 in 100 ml Eisessig, ca. 4 Tropfen H_2O und etwas H_2SO_4) langsam dazugetropft. Bei vollendeter Zugabe entsteht eine tief braune Lösung, die nach etwa 2 Stunden eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Das gewünschte Carbinol wird mit viel Wasser ausgefällt. Nach Umkristallisieren in Benzol erhält man Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 98°C. Die Ausbeute bei der Methanoxidation liegt bei etwa 40 %.

V.7.2. 4,4',4"-Trinitro-Triphenylcarbinol [41]

Wie bei der Herstellung der Mononitroverbindung geht man hier von der entsprechenden Methanverbindung aus, die man durch Nitrieren von Triphenylmethan erhält, und oxidiert dann zum Carbinol. Für die Darstellung des Trinitro-Triphenylmethans werden etwa 88 ml konzentrierter Salpetersäure (ϱ = 1,5 g/cm^3) in einer Kältemischung aus Methanol und Trockeneis vorgekühlt. Die Zugabe des Triphenylmethans (10g), das zuvor in einer Kugelmühle gemahlen wurde, erfolgt in sehr kleinen Portionen (am besten durch ein Haarsieb), wobei soweit abgekühlt wird, daß die Salpetersäure zu gefrieren beginnt, der Kolbeninhalt aber noch gerührt werden kann. Die Lösung nimmt danach eine intensive Gelbfärbung an. Das Rohprodukt wird nun mit viel Wasser ausgefällt, der flockige Niederschlag abfiltriert und bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man ein gelbes Pulver, das in Benzol umkristalliisiert wird (etwa 10 g in 500 ml Benzol löslich). Der Schmelzpunkt des Trinitrotriphenylmethans liegt bei 206°C, die Ausbaute beträgt etwa 50 %.

Die Oxidation zum Trinitrotriphenylcarbinol erfolgt nach der bereits geschilderten Montagne Methode. Das somit erhaltene Rohprodukt wird in Benzol umkristallisiert, wobei man nadelförmige hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 170°C erhält.

V.7.3. 4-Chlor-Triphenylcarbinol [42]

Sämtliche chlorsubstituierte Tritylcarbinole werden über Grignardreaktionen dargestellt. Für das para-Chlor-Tritylcarbinol setzt man 4-Brom-Chlorbenzol mit Magnesium im üblichen Verfahren in Äther zur entsprechenden Grignardverbindung um. Diesem Gemisch wird eine Lösung von Benzophenon in Äther langsam zugeführt, wobei sich nach zweistündigem Rühren unter Rückfluß eine rotbraune Färbung einstellt. Die Hydrolyse zum gewünschten Carbinol erfolgt durch vorsichtige Zugabe einer wässrigen Ammoniumchloridlösung. Die Ätherphase wird mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Kristallwasser freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine honiggelbe Masse, die sich in Äthanol bis auf einen kleinen teerartigen Rest löst. Zieht man den Alkohol ab, erhält man ein gelbliches Rohprodukt, das sich in n-Heptan umkristallisieren läßt. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°C.

V.7.4. 4,4'-Dichlor-Triphenylcarbinol [43]

Analog dem in V.7.3. beschriebenen Verfahren setzt man hier Benzolmagnesiumbromid in Äther mit 4,4'-Dichlorbenzophenon um. Die nach Hydrolyse erhaltene Rohsubstanz stellt eine gelbbraune honigartige Masse dar, die in verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Eine chromatographische Reinigung der Substanz ist deshalb not-

wendig. Dazu wird das harzige Rohprodukt in Äther gelöst und über eine Säule mit geringer Füllhöhe aus basischem Aluminiumoxid gegeben. Aus der so erhaltenen farblosen Lösung läßt sich die gewünschte Festsubstanz isolieren, die in Petroläther oder in n-Heptan umkristallisiert werden kann. Die farblosen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 79°C.

V.7.5. 4,4',4"-Trichlor-Triphenylcarbinol [44]

4,4'-Dichlorbenzophenon (0,047 mol) in 150 ml Äther gelöst gibt man zu einer 4-Chlorphenylmagnesiumbromidlösung (0,073 mol in 40 ml Äther) und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Danach versetzt man die Mischung mit 50 ml Benzol, destilliert den Äther ab und rührt eine Stunde lang unter Rückfluß. Die Hydrolyse zum Carbinol erfolgt in üblicher Weise mit wässriger Ammoniumchloridlösung. Die Benzolphase wird dann mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels löst man das Rohprodukt in 50 ml Äthanol und filtriert den verbleibenden Rückstand ab. Das noch verunreinigte Trichlor-Triphenylcarbinol befindet sich im Filtrat und wird nach Abziehen des Alkohols in Petroläther (Siedebereich 60 - 80°C) umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der weißen Kristalle beträgt 92°C.

V.7.6. 4-Trifluormethyl-Tritylchlorid

Trifluormethyltritylchlorid erhält man durch chlorieren des entsprechenden Carbinols, das wie üblich über eine Grignardreaktion [45] dargestellt wird. Für das 4-Trifluormethyltriphenylcarbinol wird 4-Trifluormethylbrombenzol und Benzophenon verwendet. Das in absolutem Äther sehr langsam zugetropfte Keton wurde auf eine Grignardausbeute von 70 % berechnet. Nach Rückflussen von etwa einer Stunde und Rühren über Nacht erfolgt die übliche Zersetzung mit Ammoniumchloridlösung und die anschließende Behandlung mit Natronlauge. Nach dem Waschen mit Wasser bis zum Neutralpunkt und dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abgezogen. Man erhalt das Carbinol als gelbes harziges Rohprodukt. Versuche daraus Kristalle zu erhalten scheiterten.

Die Rohmasse wird mit frisch destilliertem Acetylchlorid, das im gleichen Volumen Benzol gelöst wird, weiter umgesetzt. Nach einer Stunde Rückflussen entfernt man das Benzol, überschüssiges Acetylchlorid und die gebildete Essigsaure. Die zurückbleibende ölige Substanz kristallisiert aus getrocknetem Petrolather (Siedebereich 60 - 80°C). Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhalt man 4-Trifluormethyltritylchlorid als weiße Substanz mit einem Schmelzpunkt von 77°C.

V.8. Darstellung der Trityltrifluoracetate

V.8.1. Chlorsubstituierte Trityltrifluoracetate

Die bereits beschriebenen para-chlorsubstituierten Tritylcarbinole ergaben nach der Umsetzung mit Trifluoressigsäure und dessen Anhydrid dunkel gefärbte Öle. Kristalle ließen sich nicht isolieren. Im Reaktionsgemisch konnte kein Chlorid nachgewiesen werden, sodaß eine Abspaltung des Chlorsubstituenten ausgeschlossen sein dürfte.

V.8.2. 4-Nitro-Trityltrifluoracetat

Zu 6,1 g (20mmol) 4-Nitrotriphenylcarbinol werden 6,85 ml (40mmol) Trifluoressigsaureanhydrid und 4 ml Trifluoressigsaure hinzugefügt. Das Carbinol löst sich in diesem Gemisch nur sehr langsam. Nach etwa 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine orangerote klare Lösung. Im Vakuum entfernt man die Trifluoressigsaure und überschüssiges Anhydrid und erhält eine honigartige Masse als Rohprodukt. Mit wenig Petroläther (ca. 4 ml), dessen Siedebereich zwischen 60 - 80°C liegt, wird unter Argonathmosphäre umkristallisiert. Dem Lösungsmittel wurde um Wasserspuren zu entfernen eine geringe Menge Trifluoressigsäureanhydrid hinzugefügt. Man erhält weiße nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 92°C, die nach längerem Stehenlassen eine rosa Färbung annehmen.

V.8.3. 4-Trifluormethyl-Trityltrifluoracetat

Frisch umkristallisiertes Trifluormethyltritylchlorid wird mit einem Minimum an Methylenchlorid gelöst, mit der zehnfachen Menge an Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion entweicht Trifluoracetylchlorid, sodaß es notwendig ist zu Beginn den Hahn des Schlenkrohres ab und zu zu öffnen. Die Lösung läßt man dann über Nacht stehen. Die Reaktion ist beendet, wenn mit Silbernitrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann. Nach Abziehen des überschüssigen Anhydrids erhält man eine grünlich gelbe zähflüssige Masse. Versuche aus dem Rohprodukt Kristalle zu isolieren scheiterten.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das kinetische Verhalten von Tritylestern bei unterschiedlicher Acidität des Lösungsmittels untersucht. Dazu wurde dem Solvens Acetonitril bzw. Methylenchlorid definierte Mengen an Trifluoressigsäure zugesetzt, wobei versucht wurde die Messungen bis ins reine Säuremilieu auszudehnen.

Als Untersuchungsmethoden dienten im wesentlichen die ^{19}F-NMR-Spektroskopie und das Drucksprungverfahren. In den meisten Fällen lieferten die kernresonanzspektren die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten, und über Drucksprungmessungen konnte die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden.
Bei allen untersuchten Systemen wurde mit zunehmender Trifluoressigsäurekonzentration eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts auf die Seite der Ionenbildung beobachtet. Zur kinetischen Klärung dieses Verhaltens wurde das Trityltrifluoracetat in Gemischen von Acetonitril und Trifluoressigsäure eingehend untersucht. Das Ergebnis der Messungen war, daß bei kleinen Saurezugaben erst eine geringe, dann eine starke Zunahme der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante erfolgt. Gleichzeitig wird eine drastische Abnahme der Bildungsgeschwindigkeitskonstante beobachtet. Bei hohen Säurekonzentrationen ändert sich die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante wenig, während die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante mit steigender Acidität der Lösung weiter zunimmt. Zwei Solvatationsmodelle erklären

diesen kinetischen Befund. Für den Dissoziationsprozeß kann eine statistische Solvatation des Ionogens durch die Trifluoressigsäure angenommen werden. Die Trifluoracetatanionen hingegen werden von der Säure spezifisch solvatisiert, was die starke Reduzierung der Bildungsgeschwindigkeitskonstante bei kleinen Säuremengen erklärt.

In Methylenchlorid wird bereits bei sehr kleinen Säurekonzentrationen ein starker Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante beobachtet. Das bedeutet, daß in diesem Medium eine spezifische Solvatation des Ionogens durch die Säuremoleküle stattfindet. Dies kann durch die im Vergleich zu Acetonitril geringere Wechselwirkung des Lösungsmittels Methylenchlorid mit der Trifluoressigsäure erklärt werden. Eine quantitative Beschreibung kann über ein 1:1 Addukt zwischen den Ionen und dem Ionogen erfolgen.

Mit 4-Nitrotrityltrifluoracetat konnten die Untersuchungen in noch acideres Medium ausgedehnt werden. Die Messungen in Gemischen von Acetonitril und Trifluoressigsäure ergaben im Vergleich zum unsubstituierten Ester wesentlich geringere Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten, die erst ab hohen Säurekonzentrationen stark ansteigen. Bei kleinen Säurezugaben wird bezüglich der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante die Abnahme der Aktivierungsenthalpie teilweise durch das gleichzeitige Absinken der Aktivierungsentropie kompensiert. Dafür könnten Orientierungseffekte der Sauresolvatmoleküle im Übergangszustand verantwortlich sein. Die starke Zunahme der

Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante bei hohen Säurekonzentrationen ist auf einen Anstieg der Aktivierungsentropie und eine Verminderung der Aktivierungsenthalpie zurückzuführen. Dies kann auf Grund koordinativer Sättigung der ersten Solvathülle des Übergangskomplexes und strukturbrechender Effekte erklärt werden.

In reiner Trifluoressigsäure wurden bei hoher Ionogenkonzentration (4-Nitrotrityltrifluoracetat, 4-Trifluormethyltrityltrifluoracetat) Kationen-Kationen-Wechselwirkungen festgestellt. Die Stabilisierung erfolgt offenbar durch eine zusätzliche Ladungsdelokalisierung und Wechselwirkungen mit Säure bzw. dem Anion (Kontaktionenpaare).

Vergleiche mit Lösungsmitteln verschiedener Akzeptoreigenschaften zeigen, daß zwischen den Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten und den Gutmannschen Akzeptorzahlen eine direkte Korrelation besteht.

VII. Literaturverzeichnis

[1] P. Walden,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2018 (1902).

[2] M. Gomberg,
Chem. Ber. 35, 2397, 3914 (1902).

[3] R. Schmid und V. Gutmann,
Monatsh. Chem. 102, 806 (1971).

[4] G. A. Olah und J. A. Olah,
in Carbonium Ions (G. A. Olah und
P. v. R. Schleyer), Vol.II, S.715,
Wiley Sons, New York 1970.

[5] M. Feigel und H. Kessler,
Chem. Ber. 111, 1659 (1978).

[6] M. Feigel und H. Kessler,
Chem. Ber. 112, 3715 (1979).

[7] H. S. Gutowsky und A. Saika,
J. Chem. Phys. 21, 1688 (1953).

[8] H. Strehlow und W. Knoche,
Fundamentals of Chemical Relaxation,
Verlag Chemie, Weinheim - New York 1977.

[9] H. Strehlow und M. Becker,
Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.
63, 457 (1959).

[10] G. Heublein, S. Spange und P. Hallpap,
Makromol. Chem. 180, 1935 (1979).

[11] Kurtze und Tamm,
Acustica 3,33 (1953).

[12] R. A. Robinson und R. H. Stokes,
Electrolyte Solutions 2nd Ed., Butterworth,
London 1959.

[13] H. M. McConnel,
J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).

[14] F. Bloch,
Phys. Rev. 70, 460 (1946).

[15] H. Strehlow,
Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur,
Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1968.

[16] R. A. Sack,
Mol. Phys. 1,163 (1963).

[17] R. W. Hoffmann,
Aufklarung von Reaktionsmechanismen,
Georg Thieme Verlag Stuttgard 1976.

[18] J. I. Kaplan und G. Fraenkel,
NMR of Chemically Exchanching Systems,
Academic Press, New York 1980.

[19] D. J. Steinberg,
Computational Matrix Algebra,
McGraw-Hill, New York 1974.

[20] H. Blumenstock, F. Dickert und A. Reichenbacher,
Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 113, 199
(1979).

[21] H. Blumenstock,
Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg
1981.

[22] J. L. Dye, J. T. Lok, F. J. Tehan et al.,
Ber. Bunsen Gesellschaft 75, 659 (1971).

[23] A. Hammerschmidt,
Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg
1984.

[24] G. A. Olah und E. Namanworth,
J. Amer. Chem. Soc. 88, 5327 (1966).

[25] H. Blumenstock, F. Dickert, H. Fackler und
A. Hammerschmidt, Z. Phys. Chem. Neue Folge
135, 157 (1983).

[26] C. D. Ritchie,
Acc. Chem. Res. 5, 348 (1972).

[27] V. Gutmann,
Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions,
Springer Verlag 1968.

[28] L. M. Dorfmann und V. M. De Palma,
Pure Appl. Chem. 51, 123 (1979).

[29] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage,
Tetrahedron Letters 34, 2885 (1969).

[30] H. Schneider,
Elektrochim. Akta 21, 711 (1976).

[31] V. Gutmann,
Elektrochim. Akta 21, 661 (1976).

[32] E. Fukushima und S. B. W. Roeder,
Experimental Pulse NMR, Addison-Wesley Publishing
Company 1981.

[33] R. Bracewell,
The Fourier Transform and its Applications,
McGraw-Hill, New York 1965.

[34] Data Acquisition, Databook 1982, Vol. 1,
Analog Devices.

[35] R. Zaks und A. Lesea,
Microprocessor Interfacing Techniques,
SYBEX 1979.

[36] Motorola Semiconduktors LS TTL.

[37] T. R. Forbus und J. C. Martin,
J. Org. Chem. 44, 313 (1979).

[38] E. M. Arnett und R. D. Bushick,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 1564 (1964).

[39] A. Baeyer und R. Löhr,
Ber. 23, 1622 (1890).

[40] M. P. Montagne,
Rec. trav. chim., 24, 127 (1905).

[41] R. Schwarz,
J. Amer. Chem. Soc. 31, 848 (1909 .

[42] A. G. Evans, J. A. G. Jones und G. O. Osborne,
. Chem. Soz.,3803 (1954 .

[43] I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland,
J. Amer. Chem. Soc., 90, 4679 (1968).

[44] M. P. Montagne,
Rec. trav. chim., 24, 150 (1905).

[45] Organikum, VEB Verlag der Wissen schaften,
Berlin 1970.

[46] S. Heilmann,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg
1981

VIII. Anhang

Programm "TAU" zur Ermittlung der Relaxationszeiten

Das vorliegende Programm ermöglicht die Übertragung der Meßdaten vom Transientenrecorder TR33 in den Kleinrechner CBM8032 und deren Auswertung. Falls erforderlich können maximal zwei Relaxationszeiten aus einer Meßkurve ermittelt werden. Für den Datentransfer ist das in Kapitel V beschriebene Interface notwendig, das vom Rechner gesteuert wird.

Nach Starten des Programms erscheint die Abfrage nach der Sweepbreite, die sich aus der am TR33 eingestellten Zeitbasis ermitteln läßt. Gibt man dann die Dimension mit "S" für Sekunden bzw. "M" für Millisekunden an, erscheint darauf folgendes Programmenue:

```
1 Haag     CBM
2 CBM      Haag
3 DRAW
```

Bei Eingabe von "1" bzw. "2" wird der Datentransfer in den angegebenen Richtungen initialisiert. Die digitalisierte Meßkurve ist dann im Rechner als Integerfeld A%(I) mit einer Dimension von 4000 Punkten gespeichert. Die Übertragung der Daten erfolgt wegen der großen Punktezahl aus zeitlichen Gründen durch ein Unterprogramm im Maschinencode (I/O HAAG-CBM).

Auf Taste "3" hin erscheint die Relaxationskurve in Hochauflösung (320 x 220 Punkte) auf dem Rechnermonitor. Die Normierung auf Bildschirmhöhe besorgt eine teilweise in Basic geschriebene Unterroutine. Die Grundlinie der Relaxationskurve wird durch ein Mittelwertprogramm im Maschinencode berechnet und zur visuellen Kontrolle am Bildschirm aufgezeichnet.

Gleichzeitig erscheinen die Bezeichnungen folgender Unterprogramme, die durch Eingabe der entsprechenden Nummern gestartet werden können:

1 Abschnitt
2 Y-Spreizung
3 Grundlinie
4 Tau-Berechnung
5 Tau-Eingabe
6 Tau 2
7 Plot-Kurve
8 Start

1: Die Meßkurve (4000 Punkte) kann in beliebigen Bereichen, d. h. mit variabler Spreizung dargestellt werden. Dazu tippt man bei der Abfrage "Abschnitt von?" "bis?" die entsprechend gewählten Indizes des Datenfeldes A%(I) ein. Die Reihenfolge spielt dabei keine Rolle, das bedeutet, man kann auch mit dem höheren Index beginnen.

2: Die Spreizung in vertikaler Richtung erfolgt durch Eingabe eines selbst gewählten Faktors.

3: Wird die Grundlinie beispielsweise durch Störungen in der experimentellen Relaxationskurve vom Rechner nicht exakt ermittelt, so besteht die Möglichkeit zur Korrektur durch manuelle Eingabe. Eine Skalierung in Y-Richtung erleichtert die Abschätzung des tatsächlichen Wertes.

4: Die Relaxationszeit ergibt sich aus einem byteweisen Vergleich der einzelnen Kurvenpunkte mit dem e-ten Teil des Startpunktes. Dieser wird durch die Wahl des Kurvenabschnitts im Unterprogramm 1 festgelegt. Das Ergebnis, das am Bildschirm erscheint, kann visuell durch Vergleich mit einer simulierten Kurve überprüft

werden.

5: Zur Korrektur der vom Rechner ermittelten Relaxationszeit besteht die Möglichkeit zu deren manuellen Eingabe. Wiederum kann die simulierte Kurve mit der experimentellen am Bildschirm verglichen werden.

6: Zeigt das Experiment zwei unterschiedliche Relaxationszeiten, so muß zunächst der langsame Zeitbereich berechnet werden. Dazu wird zuerst der geeignete Kurvenabschnitt, in dem nur noch der langsame Vorgang abklingt, nach Unterprogramm 1 ausgewählt. Danach wird "TAU 2" gestartet, wobei der Rechner die dazugehörige Relaxationszeit ermittelt. Wiederum ist eine manuelle Korrektur möglich, wobei die Abfrage "TAU 2?" erscheint. Ist dies nicht notwendig, fährt das Programm auf "Return" fort. Die zweite Relaxationszeit im schnellen Bereich ermittelt das bereits beschriebene Unterprogramm 4. Zuvor muß dann allerdings der interessierende Abschnitt der experimentellen Kurve am Bildschirm dargestellt werden.

7: Durch diese Routine können die experimentellen Relaxationsspektren mit einem Watanabe-Plotter in einer Breite von 36 cm ausgeschrieben werden. Die Spreizung in horizontaler Richtung geschieht durch Eingabe eines Faktors. Wird beispielsweise ein Spreizfaktor von 2 eingetippt, wird auf 36 cm die halbe Sweepbreite dargestellt. Mit einem Offset (in mm) kann die Kurve in Ordinatenrichtung entsprechend verschoben werden. Ein Offsetfaktor ermöglicht die Spreizung in Y-Richtung.

8: Hiermit wird der Sprung zum Programmbeginn, bei dem die Sweepbreite eingegeben wird, veranlaßt.

TAU

```
0 POKE52,0:POKE53,125:CLR:DIMA%(8000):G=40
1 FORI=0TO4000:A%(I)=20450*EXP(-I*.3)+182*EXP(-I*.001):NEXT
2 DIMD%(4000):POKE59468,PEEK(59468)OR14
3 REM ***** 1/F HAAG   CBM *****
4 DATA216,160,15,132,04,160 1,162,250,172,87,232,240,8,177,6[illegible]  ,65,[illegible]32
5 DATA94,144 5 175,63,202,145,68,173,76,232,9,244,141,76,232,4,  1,9,192,141
6 DATA76,232,200,208,2,230,69,200,208,2,230,69 202,208,210,192 [illegible] 10,204,96
7 REM ***** INTEGRAL *****
8 DATA216,160,0 140,32,3 140,33,3,140,34,3 169,3 133,89,162,[illegible]4,[illegible],68
9 DATA133,88,200 208,2,230,69,94,177,68,109,34,3,141,34,3,165,[illegible],109,33,3
10 DATA141,33,3,144,3,206 32,3,200,208,2,230,69,202,208,217,196,[illegible],208,211,96
11 REM ***** 1/F IMUN *****
12 DATA216 160,0,133,177 169 20,133,89 162,200,177,68,56,197,[illegible],141,2,133
13 DATA177,200,208,2 230 6[illegible],208,239,198,89,208,233,96
14 REM ***** TAU-INDEX *****
15 DATA[illegible],106 [illegible]133,187,[illegible],10 10[illegible],89,162,200,177,68,56 197,17[illegible] 144,6,177
16 [illegible] 169 133,[illegible],33,197,200 105,4,230,69,230 185 202,208 [illegible] 196 84
17 DATA200 2[illegible],239 [illegible] 96
18 REM ***** F-FUNCTION *****
19 DATA[illegible],[illegible],[illegible],133,66 [illegible] 0,10[illegible],67,[illegible],[illegible],195,133,187,133 [illegible] 169,75
20 DATA[illegible],67 169 0,133,67 32 175,133,133,7[illegible],133,78,169 65,133,66 169,77
21 DATA133,67,32,1[illegible],133,133,75,133,76,96
22 DATA169,0,133,[illegible],133,[illegible] 10 [illegible],165,165,133,133,95,165,102,133,96,162,144
23 DATA56,[illegible],127,208,165,77 164,[illegible],32,94,208,32,75,208,32,132,209,169,75
24 DATA104,76,32,94,208,169,133,[illegible],164,135,[illegible],157,201,32,45,201
25 DATA165,[illegible],164,135,208,208,2,230,69 145,[illegible],200,208,2,230,69,133,185,230,132
26 DATA208,2,230,133,196,162,208,135 198,179,208,133,96
27 [illegible]200[illegible]32545:[illegible]PRINT:POKE[illegible],A:[illegible]
28 [illegible]
29 [illegible] "[illegible]PUT"[illegible]WIDEF.10[illegible] [illegible]:[illegible]W,4000:[illegible]PRINT[illegible]"[illegible]IMENSION [S, M$] "
30 [illegible]ETAR"[illegible]TO$C[illegible]"[illegible]THEN30
31 IF[illegible]="M"THEN[illegible]="MONO"
32 IF[illegible]="S"THEN[illegible]="UC"
33 PRINT"[illegible] BPC[illegible]TOH$"
34 PRINT:PRINT,"[illegible] HAAG [illegible] CBM";PRINT,"[illegible] CBM [illegible] HAAG";PRINT,"[illegible] DRAW"
35 GETB$:IF[illegible]="[illegible]":IF[illegible]THEN35
36 ON[illegible]GOSUB 4[illegible]47
37 REM ***** INTERFACE:TEUCRUHO --> CBM *****
38 POKE59468,PEEK(59468)AND211:OR1[illegible]:POKE59459,[illegible]:POKE59456,PEEK(59456)AND247
39 [illegible]=A%(0):SYS32242:POKE59468,PEEK(59468)OR14:POKE59456,PEEK(59456)AND247:[illegible]OTO[illegible]5
40 REM ***** INTERFACE:TEUCRUHO --  HAAG *****
41 POKE59468,PEEK(59468)AND211 OR1[illegible]:POKE59456,PEEK(59456)OR[illegible]
42 POKE59459,255:A%(0)=[illegible]
43 [illegible]:POKE59468,PEEK(59468)OR14:POKE59456,PEEK(59456)AND247:[illegible]OTO 5
44 U=1:BA=4000:A=0:A%(0)=A%(0)[illegible]:SYS32242:[illegible]PEEK(172)
45 A%(1995)=A%(1995):SYS32290
46 REM ***** H=A%(W)[illegible] (MITTELWERT VON 500 PUNKTEN) *****
47 N=[illegible]536+PEEK(500)+256*PEEK(501)+PEEK(502)):GOSUB85
48 PRINT"[illegible]"
49 PRINT:PRINTSPC(G)"[illegible] ISCHNITT":PRINTSPC(G)"[illegible] Y-SPREIZUNG"
```

```
PRINT"[illegible] ";PRINTSPC(6)"[illegible] TAU-BERECHNUNG"
[illegible] ";PRINTSPC(6)"[illegible] TAU EINGABE";PRINTSPC(6)"[illegible] TAU2 "
[illegible] ";PRINTSPC(6)"[illegible] START"
[illegible] ! RVA[illegible]0THEN53
[illegible] 75,41,82,84,77,78,100,28
[illegible]
[illegible] "[illegible]AESCHNITT VON ";:INPUTA:IFA>4000THEN55
[illegible] ";:INPUTB:IFB>4000THEN57
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] ;INPUT"G=";:INPUT"     GRUNDLINIE";H:IFH>250THEN62
[illegible]
[illegible] ;POKE179,4+A%:A%(A)=A%(A):SYS32375
[illegible] ;PRINT;16;:PA,16,2
[illegible] THEN0*.I*.5:.1000
[illegible] ;PRINT"[illegible] TAU2 =";A$:GOTO69
[illegible]
[illegible] ;POKE179,1:POKE162,113
[illegible] =A%(A):SYS32406:.2:DW=5:IFT1=1THEN78
[illegible]
[illegible] ;POKE179,1:POKE162,113:SYS32416:A%(A)=A%(A):SY[illegible]
[illegible] TAU 1= ";A$;SPC(2);TA
[illegible] ;INPUTA$:IFA$="THEN[illegible]
[illegible] ;GOTO48
[illegible]
[illegible] =1:IN=1:EXP 44:B=4000:F=1/TA
[illegible] 256:FOR167,ABPA/255:SYS[illegible]:A%(B)=A%(B):SY[illegible]
[illegible] =B:F=0M:T=TA:T1=1:T2=0
[illegible] ***** [illegible] ERMITTLUNG ***** [illegible]
[illegible] =1:GOTO86
[illegible]
[illegible] PLOT"VA",500,1:PLOT"SP",40,3:PLOT"VA",0,400
[illegible] ;PLOT"DA",0,I*D,I$:NEXT
[illegible]
[illegible] "DP",K,I*D/10,D$:NEXT
[illegible] "UA",0,I*D,I$:NEXT
[illegible] ;PLOT"VA",I,(MX(I)*P):NEXT
[illegible] "VP",0:PLOT"VA",500,0
[illegible] ***** [illegible] ERGEBNISSE *****
[illegible]
[illegible] ;POKE179,1:POKE162,113:SYS32416:VK=(VK+1):SF=1:L1=3600/(VK+1):DW=0
[illegible] ;PRINT"OFF";CF
```

```
106 PRINT,:INPUT"OFFSET-FAKTOR";FK
107 OPEN1 12:FORI=0TOVKSTEPDW
108 PRINT#1,"O"STR$(INT(I*L1))","STR$(INT(AX(I)*8*FK+OF))
109 NEXT
110 PRINT#1,"M"STR$(INT((VK/8)*L1))","STR$(INT(AX(VK/8)*8*FK)+1 0+OF)
111 SZ=SW/SF:GOTO112
112 PRINT#1,"P""SW=":PRINT#1,"P"SZ:PRINT#1,"P"A$:PRINT#1,"P""    "AU="
113 PRINT#1,"P"TA:PRINT#1,"P"A$:GOTO114
114 PRINT#1,"H"
115 CLOSE1:PRINT"□□":PRINT"                                    ":GOTO48
```

I/O HAAG -CBM [46]

```
32220   CLD                     D8              216
32221   LDAIM   15              A9 0F           169   15
32223   STAZ    84              85 54           133   84
32225   LDYIM   1               A0 01           160    1
32227   LDXIM   250             A2 FA           162  250
32229   LDA     59459           AD 43 E8        173   67  232
32232   BEQ     8;[32242]       F0 08           240    8
32234   LDAIY   68              B1 44           177   68
32236   STA     59457           8D 41 E8        141   65  232
32239   CLC                     18               24
32240   SCC     5;[32247]       90 05           144    5
32242   LDA     59457           AD 41 E8        173   65  232
32245   STAIY   68              91 44           145   68
32247   LDA     59468           AD 4C E8        173   76  232
32250   ORAIM   244             09 F4             9  244
32252   STA     59468           8D 4C E8        141   76  232
32255   ANDIM   31              29 1F            41   31
32257   ORAIM   192             09 C0             9  192
32259   STA     59468           8D 4C E8        141   76  232
32262   INY                     C8              200
32263   BNE     2;[32267]       D0 02           208    2
32265   INC2    69              E6 45           230   69
32267   INY                     C8              200
32268   BNE     2;[32272]       D0 02           208    2
32270   INC2    69              E6 45           230   69
32272   DE                      CA              202
32273   BNE     210;[32229]     D0 D2           208  210
32275   DEC2    84              C6 54           198   84
32277   BPL     204;[32227]     10 CC            16  204
32279   RTS                     60               96
```

[illegible]

```
[illegible]   CLD                     D8              216
[illegible]   [illegible]   0         A0 00           160    0
[illegible]   STY     800             8C 20 03        140   32    3
[illegible]   STY     801             8C 21 03        140   33    3
[illegible]   STY     802             8C 22 03        140   34    3
[illegible]   LDAIM   3               A9 03           169    3
[illegible]   STAZ    89              85 59           133   89
[illegible]   LDXIM   200             A2 C8           162  200
[illegible]   [illegible]             E1 44           [illegible]
[illegible]   [illegible]             85 58           [illegible]
[illegible]   [illegible]             C8              200
[illegible]   [illegible]             D0 02           208    2
```

```
32305   INCZ    69                  E6 45          230   69
32307   CLC                         18              24
32308   LDAIY   68                  B1 44          177   68
32310   ADC     802                 6D 22 03       109   34    3
32313   STA     802                 8D 22 03       141   34    3
32316   LDAZ    88                  A5 58          165   86
32318   ADC     801                 6D 21 03       109   33    3
32321   STA     801                 8D 21 03       141   33    3
32324   BCC     3;[32329]           90 03          144    3
32326   INC     800                 EE 20 03       238   32    3
32329   INY                         C8             200
32330   BNE     2;[32334]           D0 02          208    2
32332   INCZ    69                  E6 45          230   69
32334   DEX                         CA             202
32335   BNE     217;[32298]         D0 D9          208  217
32337   DECZ    89                  C6 59          198   89
32339   BNE     211;[32296]         D0 D3          208  211
32341   RTS                         60              96
```

MAXIMUM

```
32342   CLD                         D8             216
32343   LDYIM   0                   A0 00          160    0
32345   STYZ    179                 84 B3          132  179
32347   LDAIM   20                  A9 14          169   20
32349   STAZ    89                  85 59          133   89
32351   LDXIM   200                 A2 C8          162  200
32353   LDAIY   68                  B1 44          177   68
32355   SEC                         38              56
32356   CMPZ    179                 C5 B3          197  179
32358   BCC     2;[32362]           90 02          144    2
32360   STAZ    179                 85 B3          133  179
32362   INY                         C8             200
32363   BNE     2;[32367]           D0 02          208    2
32365   INCZ    69                  E6 45          230   69
32367   DEX                         CA             202
32369   BNE     239;[32353]         D0 EF          208  239
32370   DECZ    89                  C6 59          198   89
32372   BNE     233;[32351]         D0 E9          208  233
32374   RTS                         60              96
```

[illegible]

32375	CLD		D8	216	
32376	LDYIM	0	A0 00	160	0
32378	STYZ	185	84 B9	132	185
32380	LDAIM	10	A9 0A	169	10
32382	STAZ	39	85 59	138	89
32384	LDYIM	200	A2 C8	162	200
32386	LDAIY	68	B1 44	177	68
32388	[illegible]		38	56	
32389	[illegible]	179	C5 B3	197	179
32391	[illegible]	[illegible]	90 06	144	6
32393	[illegible]	[illegible]	84 A2	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	A5 B9	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]		C8	200	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 04	208	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	E6 45	233	69
[illegible]	[illegible]	185	E6 B9	230	185
[illegible]	[illegible]		CA	202	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 E9	208	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	C6 59	198	89
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 E3	208	227
[illegible]	[illegible]	[illegible]	E6 A2	230	162
[illegible]	[illegible]		60	96	

L-FUNKTION [illegible]

32416	CLC		D8		[illegible]		
32417	LDAIM	72	A9	49	[illegible]	[illegible]	
32419	STAZ	60	85	42	[illegible]	66	
32421	LDAIM	6	A9	60	[illegible]	6	
32423	STAZ	67	85	43	[illegible]	67	
32425	JSR	49543	20	87 C1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32428	STAZ	187	85	BB	[illegible]	187	
32430	STYZ	152	84	BC	[illegible]	[illegible]	
32432	LDAIM	75	A9	4B	[illegible]	75	
32434	STAZ	66	85	42	[illegible]	66	
32436	LDAIM	2	A9	90	[illegible]	0	
32438	STAZ	67	85	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
32440	JSR	49543	20	87 C1	[illegible]	135	153
32443	STAZ	[illegible]	85	4D	[illegible]	77	
32445	STYZ	76	84	4E	132	78	
32447	LDAIM	65	A9	41	169	65	
32449	STAZ	66	85	42	133	66	
32451	LDAIM	77	A9	4D	169	77	
32453	STAZ	67	85	43	133	67	
32455	JSR	49543	20	87 C1	[illegible]	135	193
32458	STAZ	75	85	4B	133	75	
32460	STYZ	[illegible]	84	4C	132	76	
32462	[illegible]		[illegible]		[illegible]		
32463	LDAIM	[illegible]	[illegible]	03	[illegible]	[illegible]	
32465	STAZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
32467	STAZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	192	
32469	STAZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	195	
32471	LDAZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	193	
32473	STAZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	95	
32475	LDAZ	192	[illegible]	[illegible]	[illegible]	192	
32477	STAZ	[illegible]	[illegible]	60	[illegible]	96	
32479	LDAIM	144	A2	90	[illegible]	144	
32481	SEC		[illegible]		[illegible]		
32482	JSR	52607	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32485	LDAZ	77	[illegible]	4D	[illegible]	77	
32487	LDYZ	78	A4	[illegible]	164	78	
32489	JSR	52[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32492	JSR	52579	20	4B C1	[illegible]	75	[illegible]
32495	JSR	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32498	LDAZ	75	A5	4B	[illegible]	[illegible]	
32500	LDYZ	75	A4	4C	[illegible]	[illegible]	
32502	JSR	[illegible]	20	5E CD	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32505	LDAZ	[illegible]	A5	FB	[illegible]	[illegible]	
32507	LDYZ	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
32509	JSR	[illegible]	20	9D C9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
32512	JSR	[illegible]	20	2D C9	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]		[illegible]		[illegible]		
[illegible]					[illegible]	[illegible]	
[illegible]			[illegible]		[illegible]		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

[illegible]	[illegible]	[illegible]	91 44	145	68
[illegible]	[illegible]		C8	200	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 02	208	2
[illegible]	[illegible]	[illegible]	E6 45	230	69
[illegible]	[illegible]	[illegible]	84 B9	132	185
[illegible]	[illegible]	[illegible]	E6 C0	230	192
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 02	208	2
[illegible]	[illegible]	[illegible]	E6 C1	230	193
[illegible]	[illegible]	[illegible]	C6 A2	198	162
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 B9	208	185
[illegible]	[illegible]	[illegible]	C6 B3	198	179
[illegible]	[illegible]	[illegible]	D0 B5	208	181
[illegible]	[illegible]		60	96	

Programm zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Relaxationszeiten

Im Falle einfacher bimolekularer Reaktionen sowie Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht gestattet das Programm die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten durch ein "trial and error"-Verfahren. Auf dem Bildschirm des Rechners wird $1/\tau = f(\sqrt{c})$ dargestellt und durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten die simulierte Kurve der experimentellen angeglichen.

Nach Starten des Programms erfolgt die Eingabe der Temperatur in Kelvin. Zur iterativen Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten (Gleichung II.1.6.) ist die Angabe des Abstandsparameters und der Dielektrizitätskonstante ε des Solvens nötig. Vier Lösungsmittel (Acetonitril, Äthanol, DMF, Methanol), deren ε bei verschiedenen Temperaturen im Rechnerprogramm gespeichert ist, werden am Bildschirm gelistet. Durch Eingabe der entsprechenden Nummer des gewünschten Lösungsmittels berechnet der Rechner durch Interpolation die betreffende Dielektrizitätskonstante bei der vorliegenden Temperatur. Sollte ein anderes Lösungsmittel verwendet worden sein, besteht die Möglichkeit ε manuell einzugeben. Dies erfolgt auf die "Space"-Taste.

Bei der Eingabe der Relaxationszeiten und der dazugehörigen Einwaagekonzentrationen ist zu beachten, daß nach jeder Zeile zweimal "Return" gedrückt werden muß oder, sollte eine Zeile korrigiert werden, "Return und "K". Nach dem letzten Wertepaar fährt das Programm

auf "Return" und "Space" mit der graphischen Darstellung $1/\tau = f(\sqrt{c})$ fort. Gleichzeitig erscheinen am Bildschirm die Bezeichnungen der folgenden Programmteile, die nach Eintippen der dargestellten Buchstaben aufgerufen werden können:

SPREIZUNG NACH X/Y: X/Y
EINGABE VON K21,K12: K
VORGELAGERTES GLEICHGEWICHT: G
TAU EINGABE: T
DATEN: D
START: S
BILDSCHIRM LÖSCHEN: N
PLOT: P

X/Y: Zur genauen Ablesung des Ordinatenabschnitts, der die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante darstellt, kann die Auftragung am Bildschirm in X bzw. Y Richtung jeweils um den Faktor 1,5 gespreizt werden. Den ursprünglichen Zustand erhält man wieder mit der "Space"-Taste.

K: Auf die Eingabe der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} und der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{12} hin werden die reziproken Relaxationszeiten nach Gleichung II.1.5. simuliert und am Bildschirm als Funktion von c aufgezeichnet. Durch entsprechende Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten kann die simulierte Kurve mit der experimentellen zur Deckung gebracht werden. Die der Kurvensimulation zugrunde liegenden Gleichungen (II.1.5.) [12] enthalten den mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$, der durch folgendes iterative Verfahren ermittelt wird. Aus den Geschwindigkeitskonstanten wird die unkorrigierte Gleichgewichtskonstante berechnet und daraus

ein vorläufiger Wert für die Ionenstärke bestimmt. Der Aktivitätskoeffizient ergibt sich aus dem Ausdruck der erweiterten Debye-Hückel-Theorie (Gleichung II.1.6.). Durch Einführung der korrigierten Gleichgewichtskonstante $Kf_{\pm}^{2}$ wird die Iteration solange fortgesetzt, bis der mittlere Aktivitätskoeffizent nahezu konstant ist. Dies geschieht in einer Schleife, die dann abbricht, wenn der Quotient aus dem letzten Wert für $f_{\pm}$ und dem vorangegangenen kleiner als 1,01 ist.

G: Lassen die experimentellen Daten auf ein vorgelagertes Gleichgewicht schließen, so wird zunächst die dazugehörige Gleichgewichtskonstante und danach die Geschwindigkeitskonstanten für die Folgereaktion eingegeben.

T, S: Die Relaxationszeiten und die Einwaagekonzentrationen können auf Taste "T" verändert werden. Nach "S" erfolgt der Sprung auf Programmbeginn, d. h. eine neue Eingabe aller Parameter wird ermöglicht.

D: Die gespeicherten Daten werden am Bildschirm gelistet.

N: Taste "N" bewirkt das Löschen der hochauflösenden Bildschirmgraphik.

P: Die am Bildschirm dargestellte Kurve kann an einem Watanabe-Plotter ausgeschrieben werden.

```
DRUCK(3)PRUNG  K(1,2)/K(2,1)

1 CLR:PRINT"□":DIMH(39):DIMCC(30):DIMC(30):DIMYT(30):DIMXT(30):E=0:POKE59468,
2 PRINT"□":INPUT"TEMPERATUR (K)";H:PRINT
3 INPUT"ABSTANDSPARAMETER (A)";R:PRINT"□"
4 PRINT"LOESUNGSMITTEL:":PRINT
5 PRINT"■1■  ACETONITRIL":PRINT
6 PRINT"■2■  AETHANOL":PRINT
7 PRINT"■3■  DIMETHYLFORMAMID":PRINT
8 PRINT"■4■  METHANOL":PRINT
9 GETB$:IFB$=""THEN9
10 B=VAL(B$):ONBGOTO12,16,21,25
11 INPUT"□DIEL.KONST.";EK:GOTO29
12 EK(1)=49.8:H(1)=233:EK(2)=46.8:H(2)=243:EK(3)=44.8:H(3)=253
13 EK(4)=42.8:H(4)=263:EK(5)=40.85:H(5)=273:EK(6)=38.9:H(6)=283
14 EK(7)=37.0:H(7)=293:EK(8)=36.1:H(8)=298:N=8
15 B$="ACETONITRIL":GOSUB88:GOTO29
16 EK(1)=35.3:H(1)=233
17 EK(2)=28.4:H(2)=273
18 EK(3)=26.6:H(3)=293
19 EK(4)=20.5:H(4)=323:N=4
20 B$="AETHANOL":GOSUB88:GOTO29
21 REM DMF DIEL.KONST VON 15-30 C
22 EK(1)=38.4:H(1)=293
23 EK(2)=37.6:H(2)=298:EK(3)=36.5:H(3)=303:N=3
24 B$="DMF":GOSUB88:GOTO29
25 EK(1)=45.3:H(1)=273
26 EK(2)=35.9:H(2)=298
27 EK(3)=31.2:H(3)=323:N=3
28 B$="METHANOL":GOSUB88:GOTO29
29 E=0:CN=0:YT=0:A=18.24600
30 B=90.26/SQR(E*H):A=A/EK*H/11.5
31 PRINT"□CI KORREKTUR (←-TASTE)":N=0:K=0:T=0:U=0
32 N=N+1:PRINT
33 PRINTN;PRINT"□"TAB(14)YT(N):PRINT"□"TAB(5):INPUT"TAU [MS]";YT(N)
34 IFYT(N)=0THEN23
35 PRINT"□"TAB(5)CC(N):PRINT"□"TAB(30):INPUT"KONZ";CC(N)
36 IFCC(N)=0THEN35
37 IFCC(N)<KTHENK=CC(N):S=N
38 XT(N)=1/YT(N):C(N)=30*CC(N)
39 IFXT(N)>UTHENU=XT(N):T=N
40 GETA$:IFA$=""THEN40
41 IFA$=" "THEN44
42 IFA$="N"THEN33
43 GOTO32
44 PRINT"□"SPC(25)"VORGELAGERTES GLEICHGEWICHT:■3■"
45 PRINTSPC(25)"SPREIZUNG NACH X/Y: ■5■/■7■"
46 PRINTSPC(25)"EINGABE VON K(1,K(2: ■8■":PRINTSPC(25)"TAU-EINGABE:■1■"
47 PRINTSPC(25)"DATEN: ■6■
48 PRINTSPC(25)"NEUBEGINN: ■2■"
49 PRINTSPC(25)"BILDSCHIRM  LOESCHEN:■4■"
```

DRUCKSPRUNG K12/K21

```
1 CLR:PRINT"□":DIMH(39):DIMCC(30):DIMC(30):DIMYT(30):DIMXT(30):E=0:POKE59468,1
2 PRINT"□":INPUT"TEMPERATUR (K)";H:PRINT
3 INPUT"ABSTANDSPARAMETER (A)";R:PRINT"□"
4 PRINT"LOESUNGSMITTEL:":PRINT
5 PRINT"■1■  ACETONITRIL":PRINT
6 PRINT"■2■  AETHANOL":PRINT
7 PRINT"■3■  DIMETHYLFORMAMID":PRINT
8 PRINT"■4■  METHANOL":PRINT
9 GETB$:IFB$=""THEN9
10 B=VAL(B$):ONBGOTO12,16,21,25
11 INPUT"□DIEL.KONST.";EK:GOTO29
12 EK(1)=48.8:H(1)=233:EK(2)=46.8:H(2)=243:EK(3)=44.8:H(3)=253
13 EK(4)=42.8:H(4)=263:EK(5)=40.85:H(5)=273:EK(6)=38.9:H(6)=283
14 EK(7)=37.6:H(7)=290:EK(8)=36.1:H(8)=298:N=8
15 B$="ACETONITRIL":GOSUB88:GOTO29
16 EK(1)=35.3:H(1)=233
17 EK(2)=28.4:H(2)=273
18 EK(3)=25.8:H(3)=293
19 EK(4)=20.5:H(4)=323:N=4
20 B$="AETHANOL":GOSUB88:GOTO29
21 REM DMF DIEL.KONST VON 15-30 C
22 EK(1)=38.4:H(1)=283
23 EK(2)=37.6:H(2)=293:EK(3)=35.9:H(3)=303:N=3
24 B$="DMF":GOSUB88:GOTO29
25 EK(1)=45.3:H(1)=223
26 EK(2)=35.3:H(2)=286
27 EK(3)=31.2:H(3)=293:N=3
28 B$="METHANOL":GOSUB88:GOTO29
29 E=0:CN=0:YT=0:A=1824600
30 B=50.29/SQR(EK*H):A=A/(EK*H)↑1.5
31 PRINT"□BEI KORREKTUR 'K'-TASTE":N=0:K=0:T=0:U=0
32 N=N+1:PRINT
33 PRINTN:PRINT"□"TAB(14)YT(N):PRINT"□"TAB(5):INPUT"TAU [MS]";YT(N)
34 IFYT(N)=0THEN33
35 PRINT"□"TAB(35)CC(N):PRINT"□"TAB(30):INPUT"KONZ";CC(N)
36 IFCC(N)=0THEN35
37 IFCC(N)>KTHENK=CC(N):S=N
38 XT(N)=1/YT(N):C(N)=SQR(CC(N))
39 IFXT(N)<UTHENU=XT(N):T=N
40 GETA$:IFA$=""THEN40
41 IFA$=" "THEN44
42 IFA$="K"THEN33
43 GOTO32
44 PRINT"□"SPC(25)"VORGELAGERTES GLEICHGEWICHT:■G■
45 PRINTSPC(25)"SPREIZUNG NACH X/Y: ■X■/■Y■"
46 PRINTSPC(25)"EINGABE VON K21,K12: ■K■":PRINTSPC(25)"TAU-EINGABE:■T■"
47 PRINTSPC(25)"DATEN: ■D■
48 PRINTSPC(25)"NEUBEGINN: ■B■"
49 PRINTSPC(25)"BILDSCHIRM LOESCHEN:■N■"
```

```
50 PRINTSPC(25)"PLOT: ■P■":PRINTSPC(25)"PLOT OHNE NEUE SKALIERUNG:■O■"
51 Y=1:XY=1:J=0:PLOTNEW:GOSUB96
52 GETA$:IFA$=""THEN52
53 IFA$="G"THENPRINT:GOTO66
54 IFA$=" "THENPLOTNEW:PRINT"□":GOTO51
55 IFA$="Y"THENY=1.5*Y:PLOTNEW:GOSUB96
56 IFA$="X"THENXY=1.5*XY:PLOTNEW:GOSUB96
57 IFA$="T"THEN31
58 IFA$="S"THEN1
59 IFA$="K"THENPRINT:GOTO67
60 IFA$="O"THENGOSUB77:GOTO52
61 IFA$="N"THENPLOTNEW:GOTO52
62 IFA$="P"THENGOSUB113:IFJ=1THENGOSUB137
63 IFA$="O"THENOPEN1,12:GOSUB133:IFJ=1THENGOSUB137
64 IFA$="W"THENGOTO82
65 GOTO52
66 PRINTTAB(23)O:PRINT"□"TAB(20):INPUT"K0";O:E=1
67 PRINTTAB(24)K5:PRINT"□"TAB(20):INPUT"K21";K3:K5=K3:IFK3=0THEN67
68 PRINT"□"TAB(40)K4:PRINT"□"TAB(36):INPUT"K12";K1:K4=K1:IFK1=0THEN68
69 K1=K1/K3:G=K/1521:K3=K3/1000
70 FORL=0TO39:C=G*L*L:H(L)=K1
71 K2=H(L):CM=(SQR(1+4*H(L)*C)-1)/(2*H(L)):CM=SQR(CM):CM=2*A*CM/(1+B*R*CM)
72 CM=10*(-CM):H(L)=K1*CM:IFK2/H(L)>1.01THEN71
73 M=SQR(1+4*H(L)*C)-1:IFE=0THEN75
74 M=M/(1+0*M/K1)
75 H(L)=K3*M+K3:NEXT
76 E=0:M=1:J=1:GOSUB110:GOTO52
77 PRINT"□":PRINT,"     LOESUNGSMITTEL: ";B$:PRINT
78 PRINT,"     TEMPERATUR (K):";H:PRINT
79 PRINT,"     TAU(MSEC)     KONZENTRATION"
80 FORL=1TON:PRINT:PRINT,"          "YT(L),CC(L):NEXT
81 GOTO52
82 PRINT:PRINT:INPUT"BEMERKUNG";C$
83 OPEN1,4:PRINT#1,C$:PRINT#1:PRINT#1,"     LOESUNGSMITTEL: ";B$:PRINT#1
84 PRINT#1,"     TEMPERATUR (K):";H:PRINT#1
85 PRINT#1,"     TAU(MSEC)     KONZENTRATION"
86 FORL=1TON:PRINT:PRINT#1,"          "YT(L),CC(L):NEXT
87 PRINT#1:PRINT#1:PRINT#1:CLOSE1:GOTO52
88 IFH(1)THENG=H(2)-H(1):EK=EK(2)-EK(1):S=1:GOTO94
89 IFH>H(N)THENS=N-1:G=H(N)-H(S):EK=EK(N)-EK(S):GOTO94
90 FORL=1TON
91 IFH=H(L)THEEK=EK(L):GOTO95
92 IFH<H(L)THENS=L-1:G=H(L)-H(S):EK=EK(L)-EK(S):GOTO94
93 NEXT
94 EK=EK(S)+EK/G*(H-H(S)):EK=INT(EK*10+.5)/10
95 RETURN
96 X=1
97 M=INT(XT(T)*X):IFM=0THENX=X*10:GOTO97
98 IFM>10THENX=X*.1:GOTO97
99 PLOT"SK",40,8:PLOT"VA",600,0:PLOT"SK",40,8:PLOT"VA",0,400
100 A$="+":O$="-":C$="1/MSEC":O=590/C(S)*XY:M=M+1:D=380/M*Y:P=O*X
101 PLOT"SK",0,0:PLOT"SY",0,1
102 FORI=1TOM:I$=STR$(I/X):PLOT"DA",0,I*D,I$:NEXT
103 PLOT"SK",36,0:PLOT"SY",0,2:PLOT"DA",40,380,C$
104 IFY<1THEN106
105 IFM<3THEN107
```

```
106 FORI=1TO9:PLOT"DA",0,I*D,10,D$:NEXT
107 FORI=1TOM:PLOT"DA",0,I*D,D$:NEXT
108 FORI=1TON:PLOT"DA",(C+I*D),(ZT(I)*P),A$:NEXT
109 RETURN
110 PLOT"SK",40,8:C=50R(G)
111 FORI=0TO33:PLOT"VA",(C+I*D),H(I)*P:NEXT
112 RETURN
113 XX=1:X=1:HE=200:PW=1:RY=1
114 M=INT(XT(T)*X):IFM=0THENX=X*10:GOTO114
115 IFM>10THENX=X*.1:GOTO114
116 MM=INT(C(S)*XX):IFMM=0THENXX=XX*10:GOTO116
117 IFMM>10THENXX=XX*.1:GOTO116
118 N=N+1:OX=1000/M:Z=OX*X:WX=1500/MM:W=OX*XX
119 OPEN1,12
120 IFM<4THENRY=.5
121 IFM=1THENRY=.1
122 PRINT#1,"M300,200":PRINT#1,"X0,"STR$(INT(OX*RY))","STR$(M/RY)
123 PRINT#1,"S3":PRINT#1,"M350,1200":PRINT#1,"P1/TAU"
124 PRINT#1,"M350,1120":PRINT#1,"P[1/MSEC]"
125 FORI=MTO1STEP-1:PRINT#1,"M150,"STR$(I*OX+HE):PRINT#1,"P"STR$(1/X):NEXT
126 IFMM<4THENRX=.5
127 IFMM=1THENRX=.1
128 PRINT#1,"M300,200":PRINT#1,"X1,"STR$(OX*RX)","STR$(MM/XX+1)
129 PRINT#1,"M"STR$(INT((MM+RX)*OX+300))",100":PRINT#1,"PSQR(C)"
130 PRINT#1,"M"STR$(INT((MM+RX)*OX+300))",50":PRINT#1,"P[SQR(MOL/L)]"
131 FORI=MMTO1STEP-1:PRINT#1,"M"STR$(I*OX+250)",100":PRINT#1,"P"STR$(I/XX)
132 NEXT
133 FORI=1TON:KX=XT(I)*Z+HE:LX=C(I)*W+300:PRINT#1,"M"STR$(LX)","STR$(KX)
134 PRINT#1,"S4":PRINT#1,"N2":NEXT
135 PRINT#1,"H"
136 CLOSE1:RETURN
137 CX=50P/G)*W:OPEN1,12:PRINT#1,"M300,"STR$(INT(H(0)*Z+HE))
138 FORI=0TO30:PRINT#1,"D"STR$(CX*I+300)","STR$(INT(H(I)*Z+HE))
139 NEXT
140 PRINT#1,"H"
141 CLOSE1:RETURN
```

NMR-Transfer Programm

Die NMR-Spektren können mit Hilfe dieses Programms über einen AD-Wandler in den Rechner (CBM 8032) transferiert und auf Diskette abgespeichert werden. Nach Programmstart wird zunächst von der Diskette ein Maschinenprogramm eingelesen, dann erscheint am Bildschirm folgendes Programmmenue:

AD
DISK WRITE
DISK READ
AD-SCREEN
PLOT SPECTRUM
DIRECTORY
DRAW SPECTRUM

Beim Aufruf eines gewünschten Programms werden nur die unterstrichenen Buchstaben, die auf dem Rechnerbildschirm invertiert erscheinen, eingegeben.

SC: Vor der eigentlichen Spektrenübertragung wird "AD-SCREEN" gestartet, um visuell die Aussteuerung des AD-Wandlers bei Kurvenmaxima zu kontrollieren. Zu Beginn wird als Kanalnummer (CHANNEL?) 0 eingegeben, oder bei Verwendung eines mehrkanaligen Wandlers die Nummer des betreffenden Analogeingangs. Beim Durchlauf eines Spektrums erscheint dann am Bildschirm ein der Aussteuerung entsprechender Balken. Diese Routine [26] wurde im Maschinencode geschrieben und kann nur während eines Taktzyklus durch die "→"-Taste verlassen werden.

AD: Zur Übertragung eines Spektrums wird zunächst wie bei "AD-SCREEN" die Kanalnummer eingegeben. Die "S"-Taste initialisiert die AD-Wandlung, wobei 5400 Punkte in das Integerfeld A%(I) geschrieben werden.

Danach läßt sich das Spektrum zur Kontrolle auf dem Bildschirm graphisch darstellen, wobei die Eingabe eines Offsets (in cm) und eines Offsetfaktors notwendig ist.

DW: Für die Abspeicherung auf Diskette (in Laufwerk 1) ist es sinnvoll entweder die Punktezahl des gespeicherten Spektrums zu reduzieren oder nur einen Ausschnitt aus dem gesamten Datenfeld A%(I) zu verwenden. Auf die Abfrage "START?" bzw. "STOP?" wird der Index für den gewünschten Anfangs- und Endpunkt aus dem Integerfeld A%(I) eingegeben, wobei zu beachten ist, daß die Dimensionierung von A%(I) 5399 beträgt. Schreibt man bei "STEP?" eine Zahl n ein, so wird nur jeder n-te Punkt auf die Diskette übertragen. Sollten z. B. vom gesamten Spektrum (5400 Punkte) 540 Punkte abgespeichert werden, geht man also folgendermaßen vor: START? 0 STOP? 5399 STEP? 10 Nach Eingabe eines Filenamens startet die "S"-Taste die Übertragung auf die Diskette im Laufwerk 1 (CBM 4040).

D: Durch Programm "DIRECTORY" werden die Filenamen der Diskettendateien (betrifft nur Laufwerk 1) gelistet.

DR: Zur Übernahme eines Spektrums von der Diskette in den Rechner ist zunächst die Angabe des Filenamens nötig, der z. B. nach Programm "DIRECTORY" zu entnehmen ist. Danach wird bei der Abfrage "START?" der Index von A%(I) festgelegt, auf den der Anfangspunkt des Spektrums transferiert wird. Auf Taste "S" erfolgt dann die Datenübertragung.

DS: Nach Eingabe des Index für den gewünschten Start- und Endpunkt und der Schrittweite ("STEP?"), die wie

bereits beschrieben eine Reduktion der Punktezahl bewirkt, läßt sich das Spektrum in beliebigen Bereichen am Rechnerbildschirm darstellen. Mit einem Offset kann man die Kurve in Ordinatenrichtung verschieben. Ein Offsetfaktor bewirkt die Spreizung in Y-Richtung.

PS: Wie bei "DRAW SPECTRUM" lassen sich beliebige Spektrenausschnitte mit "START?" und "STOP?" auswählen und an einem Watanabe-Plotter ausschreiben, wobei wiederum ein Offset (in cm) und ein Offsetfaktor eingegeben werden muß.

NMR-TRANSFER

```
0 PRINT"▯                WAU!!!!!          ":FORI=0TO750:NEXT:PRINT"▯"
1 POKE53,120:CLR:OPEN15,8,15,"I0":OPEN3,8,3,"@0: NMR-ASS.,S,R"
2 INPUT#3,SA,SE,S:FORI=SATOSE:INPUT#3,A%:POKEI,A%:Z=Z+A%:NEXT:CLOSE3
3 CLOSE15:IFZ<>STHENPRINT"▯DATA ERROR !":END
4 GOTO14
5 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"TAB(33)"STEP:":PRINTB$;
6 INPUT" ";SA:PRINTTAB(20)"▯";:INPUTSE:PRINTTAB(31)"▯";:INPUTDW:RETURN
7 INPUT"FILENAME ";A$
8 PRINT"PREPARATIONS DONE? PRESS 'S'"
9 GETR$:IFR$<>"S"THEN9
10 RETURN
11 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:":INPUT"INDEX    ";SA:PRINTTAB(20)"▯";
12 INPUTSE:ZH=SE-SA+1:IFZH<0THEN11
13 RETURN
14 X=5399:DIMA%(X)
15 POKE32381,80:POKE32395,135:POKE32403,128:POKE32472,160:POKE32503,160
16 POKE31469,97:POKE31464,0
17 PRINT"▯  ###### ON-LINE NMR #####▯"
18 INPUT"▯PROGRAM ";P$
19 IFP$="AD"THEN33
20 IFP$="DISK-WR"THEN36
21 IFP$="DISK-RD"THEN39
22 IFP$="AD-SCREEN"THEN42
23 IFP$="PLOT-SP"THEN47
24 IFP$="SMOOTH"THENGOSUB11:GOTO52
25 IFP$="DIR"THENDIRECTORYD1
26 IFP$="O"THENGOSUB5:A=0:GOTO30
27 IFP$="DRAW-SP"THENGOSUB5:A=0:L=640/(SE-SA)*DW:GOSUB44
28 IFP$="N"THENPLOTNEW
29 GOTO18
30 FORI=SATOSA+30STEP5:PRINTA%(I):NEXT:INPUT"OFFSET";O
31 FORI=SATOSE:A%(I)=A%(I)+O:NEXT
32 INPUT"STEP";DW:L=640/(SE-SA)*DW:GOSUB44:GOTO18
33 INPUT"CHANNEL ";KA:TR=0:ZE=0:GOSUB8
34 TC,A%(0):A=A%(10)-10:DW=10:L=640/(X)*DW
35 SE=X:SA=0:GOSUB44:GOTO18
36 B$="INDEX    ":GOSUB5:GOSUB7:OPEN15,8,15,"I1"
37 OPEN3,8,3,"@1: "+A$+",S,W":PRINT#3,SA;CHR$(13);SE;CHR$(13);DW;CHR$(13);
38 FORI=SATOSESTEPDW:PRINT#3,A%(I);CHR$(13);:NEXT:CLOSE3:CLOSE15:GOTO18
39 INPUT"  START ";Z:N=Z:GOSUB7:OPEN15,8,15,"I1":OPEN5,8,5,"@1: "+A$+",S,R"
40 INPUT#5,SA,SE,DW:FORI=SATOSESTEPDW:INPUT#5,A%(N):N=N+1:NEXT
41 CLOSE5:CLOSE15:PRINT"FILE STORED IN A%("Z") TO A%("N-1")":GOTO18
42 PRINT"▯";:INPUT"CHANNEL ";NR:POKE1005,NR
43 PRINT"0              2047              4095":SYS31260:PRINT:GOTO18
44 N=0:PRINT"▯":INPUT"OFFSET [CM]";OF:INPUT"OFFSET-FACTOR";FK:OF=OF*100/3
45 PLOT"SK",0,0:FORI=SATOSESTEPDW:PLOT"VA",INT(N*L),((A%(I)-A)*FK+OF):N=N+1
46 NEXT:RETURN
47 B$="INDEX    ":GOSUB5
48 L=3600/(SE-SA+1)*DW:INPUT"  OFF-SET [CM] =";OF:INPUT"OFF-SET FACTOR =";FK
49 OF=OF*100:N=0:OPEN1,12
50 FORI=SATOSESTEPDW:PRINT#1,"D"STR$(INT((N*L)))","STR$(INT(A%(I)*FK+OF))
51 N=N+1:NEXT:PRINT#1,"H":CLOSE1:GOTO18
52 POKE1000,INT(ZH/255):POKE1001,(ZHAND255)-2:A%(SA)=A%(SA):SYS31385:GOTO18
```

Programm zur NMR-Linienformanalyse

Nach Starten mit "RUN" werden am Bildschirm folgende Programme dargestellt:

DIRECTORY	P-IR
DISK-READ	MAT-CALC
SWEEP	CALC
OFFSET	TRANSFER
BASELINE	PLOT-SP
NEW	DISK-WRITE
[illegible]	
[illegible]	

Routinen wie DR, SW, OF und BS sind mit denen im beschriebenen NMR-Transferprogramm identisch. Die einzelnen Programme können durch Eingabe der hier unterstrichenen Buchstaben, die am Rechnerbildschirm invertiert erscheinen, aufgerufen werden.

DI: Auflisten der Disketteninhalte (Laufwerk 1).

DR: Das gewünschte Spektrum wird nach Eingabe des Filenamens von der Diskette (Laufwerk 1) in den Rechner eingelesen (siehe NMR-Transferprogramm).

SW: Eingabe der Sweepbreite $\Delta\nu$ des gespeicherten Spektrums in Hz.

OF: Bei hohen Werten der Grundlinie des Spektrums sollte zweckmäßigerweise eine entsprechende Reduzierung des Pegels erfolgen. Dies erleichtert die Darstellung am Bildschirm, sowie die Aufzeichnung am Plotter. Dazu werden die Werte der ersten Datenpunkte $A_\nu(i)$ am Bildschirm angezeigt,

sodaß der Offset abgeschätzt werden kann. Ein mit negativem Vorzeichen eingegebener Wert wird von den Datenpunkten Aλ(I) abgezogen. Anschließend erfolgt eine Darstellung des gesamten Spektrums am Bildschirm (hier mit geringer Auflösung), wenn der entsprechende Bildschirmoffset (OFFSET in cm) bzw. der y-Spreizfaktor (OFFSETFAKTOR) eingegeben wird.

N: Löschen der hochauflösenden Bildschirmgrapnik.

DS: Darstellung des Spektrums am Rechnerbildschirm nach Eingabe des gewünschten Anfangs- und Endpunkts (START? STOP?) aus dem Datenfeld Aλ(I) des Spektrums sowie des entsprechenden Bildschirmoffsets bzw. Offsetfaktors.

.: Festlegung der Basislinie (Spektrengrundlinie).

M: Festlegung eines Signalmaximums, wobei zunächst ein geschätzter y-Wert (PEAK VALE?) und x-Wert (MAX-INDEX) eingegeben wird. Bei Drücken der entsprechenden Cursor-Tasten kann ein Fadenkreuz auf das gewünschte Maximum gesetzt werden und die betreffenden Daten werden auf Betätigen der "Space"-Taste gespeichert. Danach wird die Signalnummer eingegeben (linkes Maximum = 1).

P: Eingabe der Parameter.

C: Nach Festlegung des Datenfelds für das simulierte Spektrum erfolgt die Berechnung.

T: Verschiebung von Datenfeldern

NMR-LINESHAPE

```
1 REM**CS(I,J,L)
2 T1=0:A2=0:T2=0:B2=0:W=0:X=0:V=1:RA=.5:RE=78:XE=2460:SW=1E4:PI=2*π:GOTO19
3 PRINT:PRINT"EXPERIMENTAL SPECTRUM FROM A%("S1")TOA%("S2")":PRINT
4 PRINT"SIMULATED SPECTRUM FROM A%("V9") TO A%("T9-1")":PRINT:PRINT
5 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"TAB(33)"STEP:":PRINTB$;
6 INPUT" ";SA:PRINTTAB(20)"□";:INPUTSE:PRINTTAB(31)"□";:INPUTDW:RETURN
7 INPUT"FILENAME ";A$:PRINT"PREPARATIONS DONE? PRESS 'S'"
8 GETR$:IFR$<>"S"THEN8
9 RETURN
10 PRINT"("OF")"TAB(18);:INPUT"OFF-SET = ":OF
11 PRINT"("FK")"TAB(11);:INPUT"OFF-SET FACTOR = ";FK:RETURN
12 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:":INPUT"INDEX     ";SA:PRINTTAB(20)"□";
13 INPUTSE:ZH=SE-SA+1:IFZH<0THEN12
14 RETURN
15 PRINT"("XE")"TAB(9);:INPUT"EXP. MAX.: PEAK VALUE = ";XE
16 PRINT"("XX")"TAB(25);:INPUT"OMEGA = ";XX:RETURN
17 PRINT"("BL")"TAB(22);:INPUT"BASELINE = ";BL:RETURN
18 PRINT"("SW")  ";:INPUT"SWEEP WIDTH (OMEGA) = ";SW:RETURN
19 DIMA%(4000),Y(660):INPUT"■NUMBER OF CHEMICAL SHIFTS = ";WA:WE=2*WA
20 DIMP(WA),T(WA),S(WA),R(WA),A(WE,WE+1),B(10,11),M(10,11)
21 FORI=2TOWESTEP2:FORJ=2TOWESTEP2:M(I-1,J-1)=1:M(I,J)=1:NEXT:NEXT
22 FORI=2TOWESTEP2:M(I,I-1)=1:M(I-1,I)=1:NEXT
23 PRINT"□  ##### ON-LINE NMR #####■"
24 PRINT"■■DI■RECTORY":PRINT"■D■ISK-■R■EAD":PRINT"■SW■EEP"
25 PRINT"■D■FFSET":PRINT"■B■ASELINE":PRINT"■N■EW":PRINT"■D■RAW-■S■P"
26 PRINT"■M■AX-■I■N":PRINT"■M■AT-■C■OEFF":PRINT"■F■-IN":PRINT"■M■HT-■CA■LC"
27 PRINT"■C■ALC":PRINT"■T■RANSFER":PRINT"■SM■OOTH":PRINT"■F■LOT-■S■P"
28 PRINT"■HS■":PRINT"■D■ISK-■W■RITE"
29 INPUT"■PROGRAM ";P$
30 IFP$="SW"THEN62
31 IFP$="O"THENB$="INDEX  ":GOTO63
32 IFP$="HB"THEN88
33 IFP$="M"THEN23
34 IFP$="P2"THENQ=12:GOTO71
35 IFP$="DW"THEN65
36 IFP$="DR"THEN68
37 IFP$="P"THENQ=0:GOTO112
38 IFP$="MAX-IT"THEN76
39 IFP$="DS"THENM=4:B$="INDEX ":GOSUB3:LL=640/(SE-SA+1)*DW:GOTO94
40 IFP$="PS"THENM=0:B$="INDEX":GOSUB3:LL=3600/(SE-SA+1)*DW:GOTO94
41 IFP$="DI"THENCATALOGD1:GOTO29
42 IFP$="T"THEN110
43 IFP$="MI"THEN51
44 IFP$="N"THENPLOTNEW:GOTO29
45 IFP$="B"THENPRINT"("BL")"TAB(22):INPUT"BASELINE";BL:GOTO50
46 IFP$="MC"THEN160
47 IFP$="MCA"THEN180
48 IFP$="C"THEN143
49 GOTO23
```

```
50 PLOT"SK",0,(FK*BL+OF):PLOT"VA",639,0:GOTO29
51 PLOT"SK",0,0:PRINT"(""E")"TAB(3);:INPUT"EXP. MAX.: PEAK VALUE . ";XE
52 PRINT"("XI")"TAB(3);:INPUT"MAX-INDEX =";XI:PRINT"□":LL=639/(SE-SA+1)
53 PRINT"PEAK VALUE =";XE"▯ ";:PRINTTAB(22)"MAX-INDEX =";XI"▯ "
54 K=INT(10↑(255-PEEK(59410)/2)):GETA$:IFA$=""THEN54
55 IFA$=" "THEN61
56 IFA$="□"THENXE=XE+K
57 IFA$="▯"THENXE=XE-K
58 IFA$="▯"THENXI=XI-1
59 IFA$="▯"THENXI=XI+1
60 PLOT"DA",LL*(XI-SA),(FK*XE+OF),640:PRINT"□";:GOTO53
61 INPUT"MAX OF CHEMICAL SHIFT NR.";CC:GOTO29
62 PRINT:PRINT"("BB")";:INPUT"SWEEPWIDTH [HZ]";WW:BB=WW:WW=WW*PI/U:GOTO29
63 FORI=ZTOZ+20STEP4:PRINT"AX("I")"AX(I):NEXT:INPUT"OFFSET";O:FORI=ZTOU-1
64 AX(I)=AX(I)+O:NEXT:DW=10:SA=Z:SE=U:N=4:LL=640/(SE-SA)*DW:GOTO34
65 B$="INDEX    ":GOSUB5:GOSUB7:OPEN15,8,15,"I1"
66 OPEN3,3,3,"@1: "+A$+",S,W":PRINT#3,SA;CHR$(13);SE;CHR$(13);DW;CHR$(13);
67 FORI=SATOSESTEPDW:PRINT#3,AX(I);CHR$(13);:NEXT:CLOSE3:CLOSE15:GOTO29
68 INPUT"  START ";Z:N=Z:GOSUB7:OPEN15,8,15,"I1":OPEN5,8,5,"@1: "+A$+",S,R"
69 INPUT#5,SA,SE,DW:FORI=SATOSESTEPDW:INPUT#5,AX(I):N=N+1:NEXT:U=N
70 CLOSE5:CLOSE15:PRINT"FILE STORED IN AX("Z") TO AX("U-1")":U=U-Z-1:GOTO29
71 PRINT"("T1")"TAB(20);:INPUT"TAU A = ";T1
72 PRINT"("P1")"TAB(23);:INPUT"PA = ";P1
73 PRINT"("W")"TAB(18);:INPUT"DELTA/2 = ";W:S(1)=-100:S(2)=W
74 PRINT"("A2")"TAB(22);:INPUT"T2A = ";A2
75 PRINT"("B2")"TAB(22);:INPUT"T2B = ";B2:T2=T1/P1*(1-P1):GOTO29
76 INPUT"MAX. ITERATION: START = ";X7:T9=W:IFWA>2THENW=SW/10
77 INPUT"       INTERVAL FACTOR = ";MF
78 XM=XX:V=1:X=X7:GOSUB154:V8=Y:M=W*MF/16:V9=X:X=X+M:GOSUB154:V7=Y
79 X=V9:IFV7<V8THENM=-M
80 FORZ=4TO12:M=-M:M=SGN(M)*W*MF/(2↑Z)
81 V7=V8:X=X+M:GOSUB154:V8=Y
82 IFV8<V7THEN84
83 GOTO81
84 NEXT:IFV8<V7THENX=X-M:V8=V7
85 X7=X:IFP$="MAX-IT"THENPRINT"  SIM. MAXIMUM: OMEGA = "INT(1E3*X+RA)/1E3
86 V=(XE-BL)/V8:OF=ABS(XM-X7):IF(XM+OF-X7)>.1THENOF=-OF
87 XM=XM+OF:W=T9:GOTO29
88 INPUT"FREQUENCY [HZ]";FR:FR=FR*PI:FR=INT(FR*Z/(O2-O1)+RA)
89 INPUT"FAKTOR: ";FT
90 INPUT"AX(I): I-START = ";T8:N=T8+FR:K=V9:L=T8+Z
91 FORI=T8TON:AX(I)=AX(K):K=K+1:NEXT
92 FORI=ITOL:AX(I)=AX(K)-AX(K-FR)*FT+BL:K=K+1:NEXT
93 PRINT"HB-CURVE STORED IN AX("T8") TO AX("L")":GOTO29
94 INPUT"EXPERIMENTAL = 1  SIMULATED = 2";OX
95 PRINT"□":INPUT"OFF-SET [CM] =";OF:INPUT"OFF-SET FAKTOR =";FK
96 OF=OF*100:N=0:XP=XS+SA
97 IFOX=2THEN102
98 PRINT"SWEEP FROM";O1 =INT(((SA-XI)*WW+S(CC))*1E3)/1E3:PRINT"OMEGA ="O1
99 O2 =INT(((SE-XI)*WW+S(CC))*1E3)/1E3:PRINT"TO OMEGA ="O2
100 S1=SA:S2=SE:AA=SA:P=XI-SA:EE=SE:DE=SE-SA:IFM=4THENGOSUB108:GOTO104
101 GOSUB105:GOTO104
102 AA=XI-INT(P*(SE-SA)/DE+.5):EE=AA+DE-SA:IFM=4THENGOSUB108:GOTO104
103 GOSUB105
104 GOTO29
105 OPEN1,12
```

```
106 FORE=AATOEESTEPOW:PRINT#1,"O"STR$(INT((N*LL)))","STR$(INT(AX(E)*FK)+OF)
107 N=N+1:NEXT:PRINT#1,"H":CLOSE1:RETURN
108 N=0:PLOT"BK",3,0:OF=OF/3
109 FORE=AATOEESTEPOW:PLOT"VA",INT(N*LL),(AX(E)*FK+OF):N=N+1:NEXT:RETURN
110 PRINT:B$="  FROM: ":GOSUB5:INPUT"     TO:  ";V7:FORI=SATOSESTEPOW
111 AX(V7)=AX(I):V7=V7+1:NEXT:PRINTTAB(21)"□"V7-1:GOTO29
112 N=WA:P=0:T=0:FORI=1TON:PRINT"CHEMICAL SHIFT NO."I"■:"
113 PRINT"("L(I)")"TAB(20)"NUE =":PRINT"□"TAB(27)L(I):PRINT"□"TAB(26):INPUTL(I)
114 S(I)=L(I)*PI
115 PRINT"("R(I)")"TAB(20)"1/T2=":PRINT"□"TAB(27)R(I):PRINT"□"TAB(26):INPUTR(I)
116 IFI=NTHENP(N)=1-P:GOTO119
117 PRINT"("P(I)")"TAB(20)"P    =":PRINT"□"TAB(27)P(I):PRINT"□"TAB(26):INPUTP(I)
118 P=P+P(I)
119 PRINT"("T(I)")"TAB(18)"1/TAU =":PRINT"□"TAB(27)T(I):PRINT"□"TAB(26):INPUTT(
I)
120 NEXT
121 S=S(1):FORI=2TOWA:IFS(I)<STHENS=S(I)
122 NEXT:FORI=1TOWA:S(I)=S(I)-S:NEXT
123 N=WE:F=1:G=1
124 FORJ=1TON-1STEP2:FORI=1TON-1STEP2:B=RA*T(G)+RA*P(F)/P(G)*T(F)
125 IFF=1ANDG=2ORG=1ANDF=2THENL=3:GOTO127
126 L=ABS(F-G):IFL=0THEN128
127 B(I,J)=B-RA*P(L)/P(G)*T(L):B(I+1,J+1)=B(I,J)
128 F=F+1:NEXT
129 G=G+1:F=1:NEXT
130 L=1:FORI=1TON-1STEP2:B(I,I)=-R(L)-T(L):B(I+1,I+1)=B(I,I):L=L+1:NEXT
131 L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,N+1)=-P(L):L=L+1:NEXT
132 M=0:N=WE:L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,I-1)=S(L)-X:B(I-1,I)=X-S(L):L=L+1:NEXT
133 FORI=1TOWE:FORJ=1TOWE:B(I,J)=B(I,J)*M(I,J)
134 NEXT:NEXT:PRINT:PRINT:PRINT:K=1
135 FORI=1TOWESTEP2:FORJ=1TOWESTEP2:IFI=JTHENPRINTB(I,J)+P(N),:GOTO137
136 PRINTB(I,J),
137 NEXT:K=K+1:PRINT:PRINT:NEXT:GOTO29
138 FORX=01TO02STEPOW:A=T1/A2+T2/B2+T1*T2/A2/B2+(W*W-X*X)*T1*T2
139 B=(W-X)*(T1+T1*T2/B2)-(W+X)*(T2+T1*T2/A2)
140 C=A*(T1+T2+T1*T2*((1-P1)/A2+P1/B2))
141 D=B*T1*T2*(W*(1-2*P1)-X):Y=V*(C+D)/(A*A+B*B):Y(Z)=Y:Z=Z+1:NEXT
142 Z=Z-1:GOTO148
143 PRINT:PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:":PRINT"INDEX     ";:INPUTT9
144 PRINTTAB(20)"□";:INPUTSE:DW=(O2-O1)/(SE-T9)
145 Z=0:IF((O2-O1)/DW)>60THENPRINT:GOTO143
146 IFD=12THEN138
147 FORX=O1TO02STEPOW:GOSUB154:Y(Z)=Y:Z=Z+1:NEXT:Z=Z-1
148 XS=INT(Z/(S2-S1)*(XI-S1)):I=0:IFY(XS)>Y(XS+1)THENN=-1
149 IFY(XS)<Y(XS+1)THENN=1
150 XS=XS+I:IFY(XS)>Y(XS+N)THENV=(XE-BL)/Y(XS):GOTO152
151 I=N:GOTO150
152 V9=T9:FORI=0TO2:AX(T9)=V*Y(I)+BL:T9=T9+1:NEXT
153 PRINT"SIM. CURVE STORED IN AX("V9") TO AX("T9-1")":GOTO29
154 N=WE:L=1:FORI=2TONSTEP2:S(L,I-1)=S(L)-X*M(I,I-1)
155 B(I-1,I)=X-S(L)*M(I-1,I):L=L+1:NEXT
156 Y=0:FORI=1TON:FORJ=1TON+1:A(I,J)=B(I,J):NEXT:NEXT
157 FORK=1TON:FORI=1TON:IFI=KTHEN159
158 F=A(I,K)/A(K,K):FORJ=K+1TON+1:A(I,J)=A(I,J)-A(K,J)*F:NEXT
159 NEXT:NEXT:FORI=2TONSTEP2:Y=Y+A(I,N+1)/A(I,I):NEXT:Y=ABS(Y*V):RETURN
160 PRINT"□MATRIX-SURVEY              I: ROW    J: COLUMN ":PRINT"————————————"
```

```
161 FORI=1TOWE:FORJ=1TOWE
162 PRINTTAB(5*J-5);1 T(100*M(I,J))/100;:NEXT:PRINT:PRINT:NEXT
163 PRINT"MULTIPLY MATRIX-ELEMENT B(I,J) WITH FACTOR:",
164 PRINT"(NO CHANGE: INPUT '0')"
165 INPUT"I = ";I:PRINTTAB(15)"";:INPUT"J = ";J:IFI=0ORJ=0T
166 PRINTTAB(30)"";:INPUT"FACTOR = ";V9:M(I,J)=M(I,J)*V9
167 B(I,J)=B(I,J)*V9
168 B(2,4)=B(1,3):M(2,4)=M(1,3)
169 B(2,6)=B(1,5):M(2,6)=M(1,5)
170 B(2,8)=B(1,7):M(2,8)=M(1,7)
171 B(4,2)=B(3,1):M(4,2)=M(3,1)
172 B(4,6)=B(3,5):M(4,6)=M(3,5)
173 B(4,8)=B(3,7):M(4,8)=M(3,7)
174 B(6,2)=B(5,1):M(6,2)=M(5,1)
175 B(6,4)=B(5,3):M(6,4)=M(5,3)
176 B(6,8)=B(5,7):M(6,8)=M(5,7)
177 B(8,2)=B(7,1):M(8,2)=M(7,1)
178 B(8,4)=B(7,3):M(8,4)=M(7,3)
179 B(8,6)=B(7,5):M(8,6)=M(7,5):GOTO160
180 PRINT"MATRIX USED FOR CALCULATIONS":PRINT"----------------------------------------"
181 X=0:PRINT:FORI=1TOWE:FORJ=1TOWE+1:PRINTINT(100*B(I,J)),100,
182 NEXT:PRINT:NEXT:GOTO29
```

AD-WANDLUNG

```
1 A=32768:POKE19,117:POKEA,59:POKEA+1,58:POKEA+2,67:POKE200,3
2 POKE210,8:POKE[illegible] A,251:POKE219,127:POKE150,0:POKE157,0:SYS62294:SYS63767
3 D=8000:DOWNCD:PRINT"[illegible]"
4 POKE40,143:POKE41,4
5 PRINT"[illegible]VOR AUFNAHME DES SPEKTRUMS 'SPACE' DRUECKEN":PRINT
6 PRINT"ENDE DER AUFNAHME, '^' DRUECKEN":PRINT:PRINT
7 GETA$:IFA$<>" "THEN7
8 L=INT(D/256):K=D-L*256:POKE187,L+1:POKE185,K+1
9 A%(0)=A:D.8.:D%(0)=D:P=256*(PEEK(200)-PEEK(193))+PEEK(199)-2:P=P/2
10 PRINT"SPEKTRUM GESPEICHERT VON A%( 0 ) BIS A%("P"[illegible] )    "
```

AD

```
.00000   CLD                          D8          216
.00001   LDAZ   68                    A5 44       165   68
.00003   STAZ   192                   85 C0       133  192
.00005   LDAZ   69                    A5 45       165   69
.00007   STAZ   193                   85 C1       133  193
.00009   CLD                          D8          216
.00010   LDAZ   185                   A5 B9       165  185
.00012   TAX                          AA          170
.00013   LDAIM  0                     A9 00       169    0
.00015   TAY                          A8          168
.00016   STA    59469                 8D 4D E8    141   77  232
.00019   LDAIM  254                   A9 FE       169  254
.00021   CMP    53410                 CD 12 E8    205   18  232
.00024   BEQ    *+[illegible]         F0 59       240   89
.00026   [illegible]                  EA          234
.00027   LDA    59469                 AD 4D E8    173   77  232
.00030   AND    2                     29 02        41    2
.00032   BEQ    241:[illegible]       F0 F1       240  241
.00034   LDAIM  247                   A9 F7       169  247
.00036   STA    59456                 8D 40 E8    141   64  232
.00039   LDAIM  222                   A9 DE       169  222
.00041   STA    59468                 8D 4C E8    141   76  232
.00044   [illegible]                  EA          234
.00045   [illegible]                  EA          234
.00046   [illegible]                  EA          234
.00047   [illegible]                  EA          234
.00048   LDAIM  252                   A9 FC       169  252
.00050   STA    59468                 8D 4C E8    141   76  232
.00053   LDAIM  254                   A9 FE       169  254
.00055   STA    59468                 8D 4C E8    141   76  232
.00058   [illegible]                  EA          234
.00059   [illegible]                  EA          234
.00060   [illegible]                  EA          234
.00061   [illegible]                  EA          234
.00062   [illegible]                  AD 11 E8    173   68  232
```

```
30065   STAZ   162                  85 A2        133  162
30067   LDAIM  255                  A9 FF        169  255
30069   STA    59456                8D 40 E8     141   64  232
30072   LDA    59457                AD 41 E8     173   65  232
30075   CLC                         18            24
30076   RORZ   162                  66 A2        102  162
30078   RORA                        6A           106
30079   RORZ   162                  66 A2        102  162
30081   RORA                        6A           106
30082   RORZ   162                  66 A2        102  162
30084   RORA                        6A           106
30085   RORZ   162                  66 A2        102  162
30087   RORA                        6A           106
30088   STAZ   179                  85 B3        133  179
30090   LDAZ   162                  A5 A2        165  162
30092   STAIY  68                   91 44        145   68
30094   LDAZ   179                  A5 B3        165  179
30096   INY                         C8           200
30097   BNE    2;[30101]            D0 02        208    2
30099   INCZ   69                   E6 45        230   69
30101   STAIY  68                   91 44        145   68
30103   INY                         C8           200
30104   BNE    2;[30108]            D0 02        208    2
30106   INCZ   69                   E6 45        230   69
30108   DEX                         CA           202
30109   BNE    171;[30026]          D0 AB        208  171
30111   DECZ   187                  C6 BB        198  187
30113   BNE    167;[30026]          D0 A7        208  167
30115   TYA                         98           152
30116   STAZ   199                  85 C7        133  199
30118   LDAZ   69                   A5 45        165   69
30120   STAZ   200                  85 C8        133  200
30122   RTS                         60            96
```

Lebenslauf

Geboren am :	12.7.1951
in :	Günzburg
Konfession :	römisch katholisch
1957 - 1962:	Volksschule Günzburg
1962 - 1966:	Staatliches Gymnasium Günzburg
1966 - 1971:	Albertus Gymnasium Lauingen
1971 - 1973:	Wehrdienst
März 1974 :	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen
Juni 1977 :	Diplomvorprüfung
Juni 1980 :	Diplomhauptprüfung
April 1981 :	Beginn der Promotion bei Prof. Dr. F. Dickert

COPY-SHOP
Pfarrstraße 9
8520 Erlangen Tel. 28525